SÉRIE A — N° 3466.
N° D'ORDRE : 4338.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PROUVOST

PREMIÈRE THÈSE : TRANSFORMATIONS EXPÉRIMENTALES DES SULFURES MÉTALLIQUES NATURELS, ÉTUDE DE LEUR MÉCANISME.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1er mars 1960 devant la commission d'examen.

MM.	WYART.....	*Président*
	HOCART.....	*Examinateurs*
Mlle	QUINTIN.....	*Examinateurs*
M.	ORCEL.....	*Invité*

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

SÉRIE A — N° 3466.
N° D'ORDRE : 4338.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PROUVOST

PREMIÈRE THÈSE : TRANSFORMATIONS EXPÉRIMENTALES DES SULFURES MÉTALLIQUES NATURELS, ÉTUDE DE LEUR MÉCANISME.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1er mars 1960 devant la commission d'examen.

MM.	WYART	*Président*
	HOCART	*Examinateurs*
Mlle	QUINTIN	*Examinateurs*
M.	ORCEL	*Invité*

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
120, BOUL. St-GERMAIN, PARIS, 6e

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....	T	Physiologie générale
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biol. anim. (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
P. DRACH.....	T	Zoologie.
KASTLER.....	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S. P. C. N.) (Orsay).
GAUTHERET.....	T	Biologie vég. (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Recherches physiques.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.
Max MORAND....	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
PETIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN.....	T	Biol. vég. (S.P.C.N.)
DE CUGNAC.....	T	Biol. vég. (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS...	T	Chimie physique.
TUELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
GRIVET.....	T	Radioélectricité.
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET.....	T	Chimie organique.
GAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER.....	T	Micropaléontologie
JUNG.....	T	Pétrographie.
TRILLAT.....	T	Microscopie et diffr. électronique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
VASSY.....	T	Phys. de l'atmosphère.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
P. PRUVOST.....	T	Géologie.
AMIEL.....	T	Chimie génér.
HOCART.....	T	Minéralogie.
J.-P. MATHIEU...	T	Physique (option Orsay).
COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
MAY.....	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET.....	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER.....	T	Physique des solides.
JOST.....	T	Physiologie comparée.
FORTET.....	T	Calcul des probabilités. et physique math.
SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
MALAVARD.....	T	Aviation.
BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
NORMANT.....	T	Synthèse organique.
BÉNARD.....	T	Chimie minérale
BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
GÉLOSO.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD.....	T	Botanique.
Mlle LE BRETON..	T	Physiologie générale.
SALEM.....	T	Mathém. générales.
LELONG.....	T	Mathém. générales.
DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN.....	T	Topologie algébrique.
FRANÇON.....	T	Physique. (S.P.C.N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT.....	T	Technique mathématique de la Physique.
E. ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
LENNUIER.....	T	Physique (M.G.P.).
RIZET.....		Génétique.
ROUTHIER.....	T	Géologie Appliquée.
Mme TONNELAT...	T	Relativité.
DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
AIGRAIN.....	T	Electrotechnique gén.
BRUSSET.....		Chimie minérale.
M. LÉVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX.....		Chimie biologique.
Mme HUREL-PY..		Biol. végétale (P.C.B.).
PIAUX.....		Chimie (M.P.C.).
BRUN.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
LEDERER.....	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL....	T	Mathématiques.
Mme LELONG.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE.....	T	Physique (Orsay).
DUBOIS J. E.....	T	Chimie organique.
LAMOTTE.....		Zoologie. (E.N.S.).
A. MICHEL.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER.....	T	Energétique générale,
ROUAULT.....	T	Physique générale.
GAUTHIER.....	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ.....	T	Chimie physique.
BROSSEL.....	T	Physique atomique.
BUSER.....		Physiol. comparée.
CAMUS.....		Physiol. vég. (3e cycle)
CASTAING.....		Physique générale.
CURIEN.....		Minéral. et Cristallog.
MOYSE.....	T	Physiol. vég. (Orsay).
PANNETIER.....		Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPÈS.....	T	Zoologie.
PULLMANN.....		Chimie théorique.
TEILLAC.....		Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT.....		Biol. physico-chimique.
VILLE.....	T	Econométrie.
WILLEMART.....		Chimie (P.C.B.).
DODÉ.....	T	Chimie (S.P.C.N.). (Orsay).
FREYMANN.....	T	Physique générale.
GUINOCHET.....	T	Biol. Vég. (Orsay).
ROLLET.....	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN.....	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT.....	T	Électronique.
CHAPELLE.....	T	Physique (M.P.C.). (Orsay).
DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).
DENY.....	T	Mathématiques (M.G.P.).
P. GERMAIN.....	T	Méc. théor. des fluides.
G. LUCAS.....	T	Géologie.
ALLARD.....		Chimie physique.
BERTHELOT.....		Phys. Nucl. et Radioactivité.
BRICARD.....		Météorologie et Phys. de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD.....		Psycho-Physiol.
FRIEDEL.....		Physique des Solides.
M. JULIA.....		Etude des Molécules organiques complexes.
LENDER.....		Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT.....		Physico-chimie des Rayonn.
Mlle QUINTIN.....	T	Electrochimie.
MONOT.....	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT.....	T	Physiologie animale.
DE POSSEL.....	T	Analyse numérique.
CHARLOT.....	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY.....	T	Radiochimie.
LEMÉE.....	T	Physiologie (B.M.P.U.).
GUÉRIN.....	T	Chimie (M.P.C.).

Secrétaire Général..... C. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1960). *LXXXIII*, 265-94.

Transformations expérimentales des sulfures métalliques naturels, étude de leur mécanisme

PAR J. PROUVOST,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

Sommaire. — Dans la nature, les minéraux sulfurés, qui constituent une part importante des minerais métalliques, se présentent fréquemment sous forme d'assemblages visibles au microscope métallographique polarisant et auxquels on donne le nom de microstructure. Leur étude permet de retracer l'histoire des gisements métallifères et suggère la possibilité de remplacement d'un métal par un autre.

Par deux méthodes, chauffage et électrolyse, nous avons cherché à reproduire artificiellement de tels phénomènes. L'observation des résultats expérimentaux a nécessité la mise au point de méthodes d'observations très sensibles, en particulier mesure du pouvoir réflecteur, que nous décrivons. Les résultats présentés conduisent à diverses hypothèses qui sont examinées, le présent travail nous permettant de pencher vers l'idée d'une électrolyse en milieu solide.

Nous montrons enfin que dans la nature rien ne s'oppose à ce que les phénomènes se passent ainsi. Nous retrouvons d'ailleurs dans de grands gisements de cuivre mondiaux des transformations qui sont interprétées comme le résultat d'une élévation de température tandis que des traces d'électrolyse y sont aussi signalées.

CHAPITRE I

MÉTHODES D'EXAMEN

EXAMEN MICROSCOPIQUE

Au cours de cette étude qui porte principalement sur des minéraux sulfurés exempts de gangue nous avons fait largement appel à l'examen microscopique. Cet examen assure le contrôle de la pureté des minéraux utilisés et le rejet des échantillons présentant des inclusions. Il permet d'autre part l'étude des produits préparés par l'observation des divers constituants et de leur faciès, ce qui rend possible d'apprécier l'ampleur des zones transformées et d'examiner l'aspect de celles-ci.

Préparation des échantillons.

Il s'agit en général, pour les expériences envisagées, d'un seul minéral. Celui-ci étant un sulfure métallique, le polissage ne présente aucune particularité. L'échantillon est enrobé dans une matière plastique.

Après les essais, dans certains cas, c'est la même section qui est réexaminée. L'épaisseur de la zone transformée étant faible, le repolissage doit être très léger.

Un cas délicat se présente lorsque l'on veut étudier la coupe transversale de la couche résultant de la transformation du minéral. La zone transformée de faible épaisseur peut se confondre avec la frange produite par la différence de niveau entre la gomme laque tendre et le mineral plus dur. On rectifie alors la planéité sur des papiers abrasifs fins supportés par des disques dressés.

Notons que la photographie, notamment celle des couleurs, est particulièrement nécessaire ici, car elle permet de fixer l'observation microscopique au cours d'une transformation.

MESURES DU POUVOIR RÉFLECTEUR

Pour effectuer de telles mesures, divers appareils de photométrie visuelle furent mis au point. Le meilleur est celui de Berek (1934) qui s'adapte au microscope Leitz. En utilisant

des cellules photoélectriques, J. Orcel (1927, 1930) compare l'intensité des flux réfléchis.

L'utilisation de cette méthode se heurte à deux difficultés :

a) la faible sensibilité des cellules ;

b) les variations d'intensité du flux lumineux reçu à l'entrée de l'appareil.

J. Orcel, en amplifiant le courant photoélectrique et en stabilisant le flux lumineux, a donné les premières mesures de pouvoirs réflecteurs et a obtenu, pour certains minéraux, les courbes de dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde.

Voyons comment on peut interpréter ces mesures par les données classiques sur la propagation de la lumière dans les milieux opaques, c'est-à-dire conducteurs. On sait que la théorie de Maxwell sur la dispersion et l'absorption conduit à une expression de l'intensité englobant la somme de deux courants distincts :

$$\vec{i} = \vec{i_0} + \vec{i_1}$$

$\vec{i_0}$ courant de déplacement proprement dit ne correspondant à aucun déplacement réel de charges :

$$\vec{i_0} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t}$$

$\vec{i_1}$ courant de polarisation dû aux déplacements des centres chargés. Pour ce second courant, soit m la masse du centre chargé et e sa charge soumise à un champ électrique $\vec{E}$; son élongation est de la forme :

$$m \frac{\overrightarrow{\partial^2 s}}{\partial t^2} + r \frac{\overrightarrow{\partial s}}{\partial t} + k\vec{s} = \vec{E}e, \qquad (1)$$

En considérant un élément de volume très petit devant la longueur d'onde, le courant i produit par N centres sera :

$$\vec{i_1} = Ne \frac{\overrightarrow{d s}}{d t}$$

$$\vec{i} = \vec{i_0} + \vec{i_1} = \frac{1}{4\pi} \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t} + \Sigma N e \frac{\overrightarrow{\partial s}}{\partial t}$$

pour satisfaire le système d'équations liant $\vec{E}$, $\vec{i}$ et $\vec{s}$ par une fonction sinusoïdale de période T (pulsation $\omega = \frac{2\pi}{T}$) de toutes les équations etant linéaires, nous prendrons une solution éxponentielle de la forme : $e^{j\omega t}$; s sera :

$$\vec{s} = \vec{A} e^{j\omega t}$$

$$\frac{\overrightarrow{\partial s}}{\partial t} = \vec{A} j\omega e^{j\omega t} = j\omega \vec{s}$$

$$\frac{\overrightarrow{\partial^2 s}}{\partial t^2} = -\vec{A}\omega^2 e^{j\omega t} = -\omega^2 \vec{s}$$

ce qui donne pour (1) :

$$(-m\omega^2 + jr\omega + k)\vec{s} = \vec{E}e$$

l'expression de la vitesse peut donc s'écrire :

$$\frac{\overrightarrow{\partial s}}{\partial t} = \frac{e}{(-m\omega^2 + jr\omega + k)} \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t}$$

et par suite :

$$\vec{i} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial E}{\partial t} + \Sigma \frac{N e^2}{jr\omega - m\omega^2 + k} \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t}$$

$$\vec{i} = \left[\frac{1}{4\pi} + \Sigma \frac{N e^2}{jr\omega - m\omega^2 + k} \right] \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t}$$

celle-ci est bien de la forme :

$$\vec{i} = \frac{\varepsilon'}{4\pi} \cdot \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t} .$$

Nous retrouvons donc pour l'intensité une expression analogue à celle donnée pour les corps transparents mais dans ce cas nous sommes amené à une constante diélectrique complexe que nous écrirons :

$$\varepsilon' = n^2 (1 - j\chi)^2$$

Nous pouvons alors établir l'expression du pouvoir réflecteur, rapport des intensités des lumières réfléchies et incidentes, en utilisant la relation qui relie les amplitudes dans le cas de l'incidence normale :

$$R = \frac{A_r}{A_i} = \frac{\sqrt{\varepsilon'} - 1}{\sqrt{\varepsilon'} + 1} = \frac{n(1 - j\chi) - 1}{n(1 - j\chi) + 1}$$

ou en multipliant par l'imaginaire conjuguée :

$$R = \frac{n^r (1 + \chi^2) + 1 - 2n}{n^i (1 + \chi^2) + 1 + 2n} = \frac{(n-1)^2 + n^2\chi^2}{(n+1)^2 + n^2\chi^2}$$

R variera en fonction de la longueur d'onde puisque les indices sont définis à partir de quantités faisant intervenir ω et des constantes propres à chacun des corps.

Il n'est donc pas étonnant que les courbes de dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde soient d'allures variées, suivant la nature des milieux considérés. On a cherché à calculer ces courbes, mais les résultats ne sont pas définitifs. Quoi qu'il en soit, le minéralogiste dont les buts sont limités pourra comparer les mesures faites sur un minéral avec celles obtenues sur un échantillon déjà connu. Il aura ainsi le moyen de déterminer par comparaison son matériel sans le dégrader.

Pour effectuer de telles mesures il faut disposer d'une assez grande sensibilité, car la méthode ne sera intéressante que si elle peut être appliquée à de très petites surfaces.

Il existe dans l'état actuel des techniques deux genres de dispositifs de grande sensibilité :

a) Cellule photoélectrique à vide reliée à un amplificateur ;

b) Photomultiplicateur d'électrons.

Mais la sensibilité spectrale du photomultiplicateur est essentiellement variable (1) avec la longueur d'onde (fig. 1). Nous constatons qu'elle présente un pic élevé aux abords de 4 000 Å, c'est-à-dire dans le violet, couleur pour laquelle elle est près de cent fois plus sensible que pour le rouge. Nous nous heurtons là à une difficulté grave, car l'étude de la dispersion du pouvoir réflecteur ne pourrait pas se faire dans les mêmes conditions, les appareils de mesures n'étant en général pas conçus pour comparer des quantités aussi différentes (ordre 2).

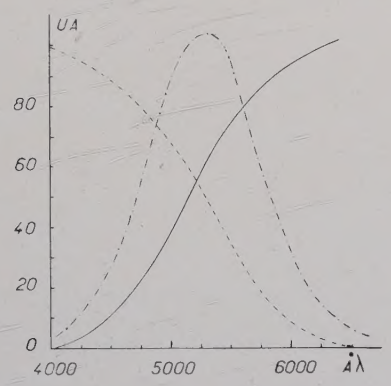

FIG. 1. — *Trait plein* : radiance énergétique de la lampe utilisée ; *traits pointillés* : sensibilité spectrale du photomultiplicateur ; *traits mixtes* : réponse de l'ensemble de l'appareil.

(1) La couche sensible est analogue à celle des cellules photoélectriques.

Fort heureusement la médiocrité des sources usuelles de lumière artificielle constituées par des lampes à incandescence vient pallier, dans une certaine mesure, cet important défaut. On sait en effet que la répartition spectrale de la lumière émise par de telles sources est fonction de la température du filament de tungstène. C'est la loi de Planck :

$$r_\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \qquad \text{avec} \qquad C_1 = 37.320 \qquad C_2 = 14.360$$

qui fournit pour une longueur d'onde donnée la radiance du corps noir dont toute source se rapproche plus ou moins.

La loi de Wien montre que le maximum de ces courbes n'atteint le spectre visible que pour une température de 4 000° K, très supérieure à celle de fonctionnement des lampes usuelles.

Dans les conditions imposées par notre appareil, la courbe de répartition spectrale de la lampe est représentée sur la figure 1.

Il en résulte que le maximum de sensibilité de l'ensemble : appareil d'éclairage et photomultiplicateur aura un pic situé vers le milieu du spectre visible aux alentours de 5 250 Å (couleur verte).

C'est bien ce que nous observons en effectuant des mesures sur un corps ne présentant pas de dispersion du pouvoir réflecteur.

La figure 1 montre l'aspect de cette courbe comparée aux courbes propres du photomultiplicateur et de la lampe. Il s'ensuit qu'une variation de tension aux bornes de la source conduit non seulement à une variation de pouvoir réflecteur mais aussi à une variation de la répartition spectrale amenant une indétermination de la courbe de dispersion, ce qui explique que nous ayons insisté sur la stabilisation.

Nous avons mis au point un dispositif avec photomultiplicateur d'électron (1). Le tube utilisé est le 931 A fabriqué par la R. C. A. et dont les caractéristiques sont :

nombre de dynodes	9
tension alimentation max.	1 250 V
courant anodique moyen	1 mA
sensibilité	18 600 μA/μW
amplification	10^6

zone de sensibilité max. aux environ de 4 000 Å.

(1) Un montage employant un photomultiplicateur d'électrons a été employé auparavant par A. Siat au laboratoire de minéralogie de l'université de Strasbourg. (Cf. *C. R. Acad. Sc.*, t. 233, 1951, 399.)

Dans une revue spécialisée nous avons trouvé un montage étudié pour ce tube (1), nous l'avons adapté à la mesure du pouvoir réflecteur suivant le schéma de la figure 2.

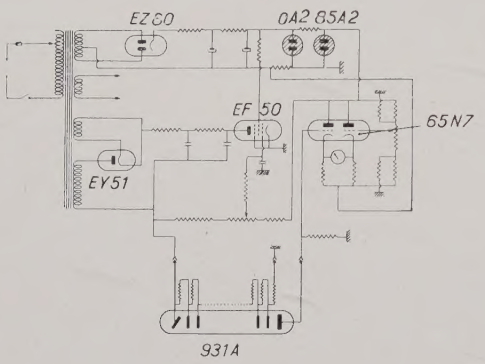

Fig. 2. — Schéma de l'appareil utilisé pour la mesure du pouvoir réflecteur.

Le dispositif d'alimentation est assez complexe et demande quelques explications.

a) La différence de potentiel totale est fractionnée en deux, l'une maintenant les différentes dynodes aux potentiels convenables, l'autre assurant la différence de potentiel entre la dernière dynode et l'anode du tube. Nous avons donc, par rapport à la masse, deux tensions : l'une — THT et l'autre + HT. La première redressée par le tube EY 51 (débit faible), l'autre par le tube EZ 80 monté en doubleur de tension, pouvant débiter plus largement. La régulation est effectuée sur l'ensemble par la pentode EF 50 commandée par un potentiomètre, la tension de référence étant obtenue par le couple de néons OA 2 et 85 A 2.

b) La mesure s'effectue à l'aide d'un voltmètre constitué par un tube double triode 6 SN 7. On mesure le déséquilibre introduit par la tension provenant du photomultiplicateur à l'aide d'un voltmètre ordinaire.

Pour l'obscurité, c'est-à-dire lorsque aucun courant ne doit être décelé, on règle l'équilibre à l'aide d'un potentiomètre.

L'appareil ainsi conçu n'étant pas basé sur le principe d'équilibre, nous devons corriger les fluctuations dues aux variations accidentelles de tension aux bornes de la lampe d'éclairage. Pour parvenir à ce résultat deux méthodes furent envisagées :

— *a*) Conserver les variations et en tenir compte lors de la mesure par un dispositif de contre-réaction.

— *b*) Faire tendre les variations vers zéro par l'emploi d'un régulateur (Réguvolt, donné pour stabiliser la tension à ± 1 % près pour des variations de ± 15 % à l'entrée.)

Pour obtenir la contre réaction, nous avons utilisé un système un peu particulier quant à l'origine des tensions de régulation qui agissent sur la grille de manœuvre des tubes. Elle provient d'une cellule photoélectrique dont la couche sensible est de même nature que celle du photomultiplicateur et exposée à une partie du rayonnement à partir de la source commune. On mesure alors le rapport entre les deux flux qui est évidemment indépendant des variations. Nous avons procédé à des essais comparatifs et le dispositif avec Réguvolt nous a paru suffisant pour l'usage que nous désirions. Il est facile de s'en rendre compte sur les graphiques de la figure 3 où sont portées les courbes représentant les variations en fonction de la tension d'alimentation variant artificiellement et de la figure 4 mettant en évidence les erreurs relatives dans les mêmes conditions.

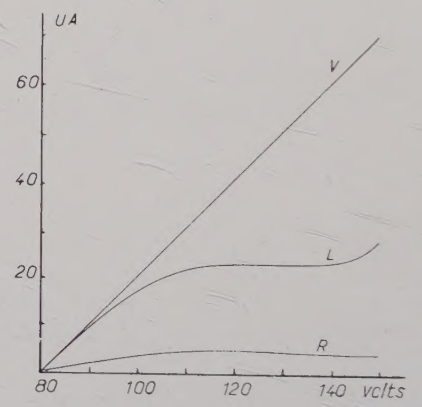

Fig. 3. — V : variation artificielle de la f. e. m. à l'entrée de l'appareil ; L : variation de la f. e. m. aux bornes de la lampe d'éclairage ; R : réponse de l'ensemble de l'appareil.

Pour utiliser (1) la grande sensibilité et la fidélité de l'appareil, il faut que la quantité à mesurer soit correctement définie.

La mesure s'effectue en général à partir de sections polies. Si l'on écarte les défauts inhé-

(1) *Toute la Radio*, n° 190, 1954. Microphotomètre par J. P. Oehmichen.

(1) L'appareil peut être muni d'un enregistreur.

rents au matériel auxquels nous ne pouvons rien, il reste le problème du polissage. Il faut satisfaire à deux impératifs : planéité et état de surface comparable. Ceci revient à dire qu'il conviendrait, pour accorder les mesures, que l'opération soit menée à bien dans des conditions identiques et reproductibles; l'expérience a montré qu'il n'en n'est généralement pas ainsi. L'emploi généralisé des machines à confectionner les sections polies améliorera peut-être cet état de choses.

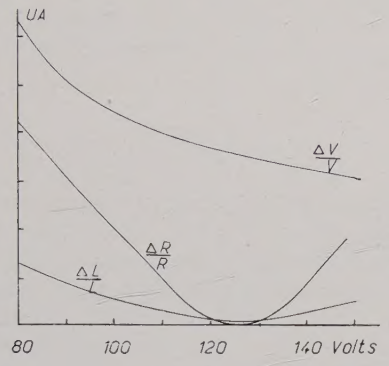

FIG. 4. — V : tension à l'entrée de l'appareil variant artificiellement; L : tension aux bornes de la lampe d'éclairage; R : réponse de l'appareil.

Lorsque l'on peut disposer de la courbe de dispersion, l'importance de ces divers facteurs est moins grande; les stries, les imperfections qui affectent la quantité totale de lumière réfléchie n'en altèrent pas la qualité comme nous l'avons montré théoriquement au début de ce chapitre, et les courbes de dispersion doivent être de même allure. C'est ce que l'on observe généralement.

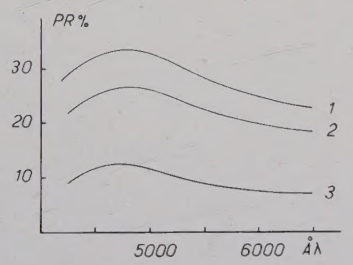

FIG. 5. — Courbes de dispersion de pouvoir réflecteur d'échantillons de chalcocite diversement polis.

Sur la figure 5 nous voyons les courbes obtenues à partir de la chalcocite, d'abord sur une préparation assez bien faite, puis sur la même plage attaquée par l'acide nitrique concentré pendant trente secondes et enfin, sur la même plage toujours, mais attaquée plus longuement.

On remarquera que ces courbes présentent entre elles un caractère d'affinité. En notant les valeurs correspondantes aux divers points sur l'échelle des longueurs d'onde et en établissant les rapports des ordonnées, on peut étudier l'évolution de ceux-ci. Le tableau I

TABLEAU I.

	Valeur pouvoir réflecteur en mm sur le graphique I			R_3/R_2	R_2/R_1	R_3/R_1
450	24	50,5	64	47,5	79	37,5
475	25	53	66,5	47	79	37,5
500	23	51,5	65	45	79	35
525	20	48,5	61	41	79	33
550	17,5	44,5	56	39	79	31
575	16	42	52,5	38	80	30,5
600	15	40	50	37,5	80	30
625	14	38,5	47,5	37	80	30
650	14	37	45,5	37	81	31

résume l'ensemble des données sous une forme commode, et les courbes (fig. 6) montrent de quelle manière les rapports s'écartent de la constance théorique. On observe les plus grands écarts dans les rapports où entrent les ordonnées de la courbe n° 3, obtenue d'après une surface très altérée et peut-être oxydée par l'action puissante de l'acide. Au contraire le rapport R_1/R_2 est particulièrement constant.

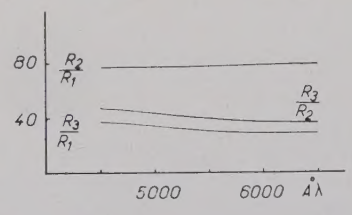

FIG. 6. — Évolution des rapports des ordonnées des courbes de la figure 5.

Les altérations ainsi créées à la surface sont distribuées selon les lois du hasard et ne présentent pas de ce fait d'orientation préférentielle qui aurait été susceptible de fausser les résultats. Cependant de tels essais ont été faits, sur la chalcopyrite notamment. Après avoir tracé la courbe de dispersion à partir

d'une excellente surface, celle-ci a été dépolie d'une manière régulière à l'aide d'un papier abrasif. Après essuyage, la section présentait des stries grossièrement parallèles les unes aux autres.

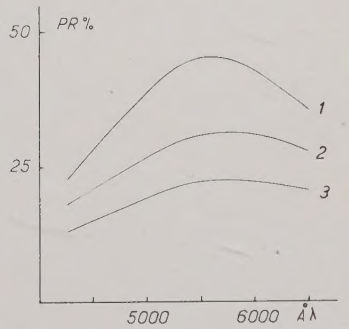

Fig. 7. — Courbes de dispersion du pouvoir réflecteur de chalcopyrites polies dans les conditions décrites.

Des mesures ont été faites dans deux directions perpendiculaires. Dans le plan perpendiculaire au nicol polariseur, le pouvoir réflecteur s'est révélé plus élevé que dans le plan parallèle. Les résultats sont portés sur le graphique

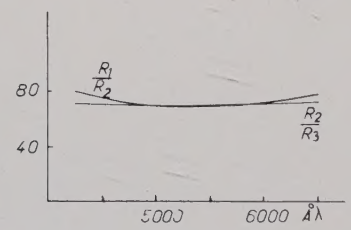

Fig. 8. — Évolution des rapports des ordonnées des courbes de la figure 7.

(fig. 7 et 8). Les rapports R_1/R_2 et R_1/R_3 ne donnent pas des courbes aussi rectilignes que dans le cas précédent. Le tableau II résume les résultats.

Tableau II.

	Valeur pouvoir réflec. en mm sur les courbes			R_1/R_2	R_2/R_3
425	26	36	45	80	72
450	30	42,5	56	76	71,5
500	38	54	78	70	70,5
550	45	62	90	70	72,5
600	44	61	86	71	72
650	41	56	71	78	73

C'est aux extrémités du domaine exploré que se situe le désaccord. On peut considérer qu'il est dû à la mauvaise qualité des mesures puisque les lectures faites en volts sont beaucoup plus faibles dans ce cas à cause de la variation de sensibilité ainsi que cela a été exposé ci-dessus.

L'appareil que nous venons de décrire, la connaissance approfondie de ses possibilités et surtout la méthode d'utilisation dont nous avons donné la justification théorique et expérimentale vont permettre de reconnaître et d'étudier les divers sulfures obtenus au cours des expériences que nous allons relater dans les chapitres suivants.

EXAMEN AUX RAYONS X

L'examen à l'aide des rayons X a été utilisé aussi d'une manière systématique, d'une part pour corroborer les résultats obtenus par l'examen microscopique et, d'autre part, pour la détermination elle-même dans les cas où le matériel était impropre à l'étude optique.

La méthode employée est celle de Debye et Scherrer.

Pour la mesure des écartements des raies, nous avons eu parfois recours à la microphotométrie.

Notre microphotomètre est constitué, pour sa partie optique, d'un microscope dont la platine a été enlevée. A sa place, on a adapté une glissière dans laquelle le film est placé. Celui-ci est maintenu par une pièce métallique. Le déplacement est assuré par un moteur synchrone qui l'entraîne à vitesse constante. Le faisceau lumineux qui provient d'une lampe à incandescence alimentée en courant stabilisé impressionne le photomultiplicateur du photomètre décrit ci-dessus. Une bonne définition du faiceau lumineux est assurée par des diaphragmes. Le courant à mesurer est transmis à un enregistreur électronique.

ÉLECTROGRAPHIE

C'est une méthode d'analyse qualitative utilisée parfois par les minéralogistes. Mais elle ne doit pas être négligée par le minéralogiste chalcographe, car elle constitue le complément chimique de l'examen microscopique pour les échantillons conducteurs, en particulier les sulfures.

Voici en résumé le mode opératoire utilisé la première fois par A. Glazunow (1929).

L'attaque anodique du minéral libère les ions et les dirige vers du papier gélatine. Ils sont mis en évidence *in situ* par « développement » dans un réactif produisant une coloration caractéristique de l'ion envisagé et donnant en quelque sorte l'image chimique de la préparation pour cet ion.

Il faut disposer d'une source de courant continu basse tension. La technique actuelle permet de réaliser facilement un montage convenable (fig. 9).

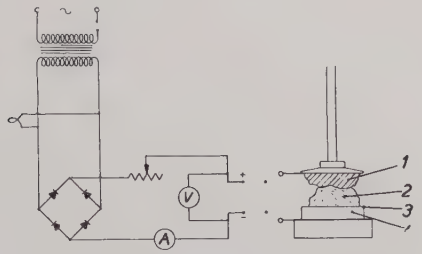

FIG. 9. — 1 : matière conductrice assurant le contact ; 2 : échantillon ; 3 : papier gélatine ; 4 : caoutchouc (entouré d'aluminium en feuille). Montage réalisé pour l'électrographie.

La difficulté est de trouver un réactif spécifique d'un seul ion.

Nous nous bornerons à l'étude de ceux qui ont été utiles au cours de ce travail pour caractériser le fer, le cuivre, l'argent, le plomb, l'étain et le germanium. Parmi ceux-ci, la plupart sont classiques; ils ont été donnés par Hiller (1935) et repris par Hermance et Wadlow (1951), mais nous n'avons rien trouvé à propos de l'étain et du germanium.

Pour le premier de ces métaux il n'existe que peu de réactifs et encore faut-il qu'ils soient valables dans ces conditions. Berl (1951) signale pour l'étain un seul réactif utilisable sur papier filtre : c'est la morine : pentahydroxy 3, 5, 7, 2′, 4′, flavonol qui donne une fluorescence faible et non spécifique puisque une action du même ordre peut être obtenue avec le Cu, le Pb, le Bi, le Cd, le Zn et l'Al. Après de nombreux essais, et malgré l'emploi de différentes longueurs d'onde, nous avons dû le considérer comme inutilisable.

Le deuxième rapport de la commission internationale des réactions et réactifs signale la cacothéline $C_{21}H_{21}(OH)_2(NO_2)N_2O_3HNO_3$ valable pour l'étain bivalent, mais ce produit ne donne pas de résultats dans nos conditions opératoires.

M. Charlot, consulté, nous conseilla l'éhmatoxyline ; ce corps de formule $C_{16}H_{14}O_63(H_2O)$ est assez voisin de la morine.

Voici comment il convient de procéder avec ce réactif. Le papier imprégné d'acide nitrique dilué est immergé dans la solution tamponnée 4,5 (acide acétique, acétate de sodium en équiconcentration molaire). On procède alors à l'attaque, il se produit des colorations. Si l'on a des doutes à leur sujet, on lave dans une solution d'acide nitrique à 3 à 4 %. Le précipité violet-bleu dû à l'étain reste seul ; on lave à l'eau distillée. Le produit de la réaction est stable.

Pour le germanium, J. Gillis et J. Hoste (1950) préconisent la phényflorone : 9 phényl 2, 3, 7 trihydroxy 6 fluorone; quoique la technique sur papier soit décrite nous n'avons pas pu l'utiliser dans nos conditions particulières. Bévillard (1950) dans sa thèse indique un grand nombre de réactifs; parmi ceux-ci notre choix s'est porté sur le dihydroxy 3, 4 azobenzène.

Tableau des réactifs utilisés.

Galène	Pb	acide acétique	KI
Pyrite-pyrrhotine Marcasite	Fe	acide chlorhydrique	$Fe(CN)_6K_4$
Chalcocite Covellite	Cu	ammoniaque	acide rubéanique (dithio oxamide)
Bornite	Fe	acide chlorhydrique	acide chromotropique
Chalcopyrite	Cu	ammoniaque	acide rubéanique
Réniérite	Ge	acide fluorhydrique	dihydroxy 3, 4 azobenzène
Stannite	Sn	acide nitrique	hématoxyline
Argentite	Ag	révélateur physique	
Stromeyérite	Ag	révélateur physique	
	Cu	ammoniaque	acide rubéanique

En milieu chlorhydrique, celui-ci donne un précipité rose qui n'est malheureusement pas spécifique, le fer et le cuivre réagissent aussi. On peut éliminer l'action due au fer en complexant cet ion par l'acide fluorhydrique dilué, et celle du cuivre en opérant en milieu acide fort au sein duquel il est soluble. Le précipité du germanium s'accomode de ces conditions. On procédera donc de la manière suivante : le papier est imprégné d'une solution fluorhydrique puis immergé dans une solution alcoolique de dihydroxy 3, 4 azobenzène et soumis à l'attaque.

Les divers auteurs indiquent toujours la tension sous laquelle ils ont travaillé. Nous ne mentionnerons, pour notre part, aucun chiffre de cet ordre, car il importe de remarquer que cette donnée n'a pas de sens lorsqu'on l'applique à des échantillons minéralogiques dont la résistance n'est pas connue.

Comme notre but était d'obtenir une belle empreinte, puisqu'il s'agit de localiser les ions, nous procédons en deux temps. Dans une première étape, nous recherchons quelles sont les parties qui vont réagir et, dans la seconde, nous choisissons une tension minimum de manière à obtenir une « graphie » aussi nette que possible.

ANALYSE CHIMIQUE

Analyse des pyrites, marcasites et pyrrhotites.

La méthode industrielle est normalisée mais elle exige de grosses prises d'essais. Le problème que nous envisageons est très différent, aussi nous n'avons pas suivi cette voie.

Nous avons opéré sur plusieurs prises ; la première est consacrée au dosage du soufre, une autre à celui du fer ; la recherche qualitative des impuretés se fait sur la solution résiduelle de ce dernier essai et, s'il y a lieu, on dose les éléments intéressants sur des prises particulières.

Dosage du soufre (dit total).

Le minéral est attaqué par un mélange de carbonate de sodium et de chlorate de potassium dans un four à moufle électrique. On reprend par l'eau chaude. Le soufre se trouve dans sa totalité à l'état de sulfate alcalin. Au cas où l'on redouterait la présence de silice, on ajouterait de l'acide chlorhydrique et on évaporerait à sec. Le résidu est traité à nouveau par l'acide chlorhydrique, le fer passe en solution. On l'élimine comme le conseille Kolthoff (1950) en le précipitant par l'ammoniaque. On revient en milieu chlorhydrique et on précipite le soufre par le chlorure de Ba.

Le sulfate est calciné à 800° et pesé. Une faible partie du soufre peut être réduite par l'action des matières organiques provenant du filtre ; il est donc bon d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique :

$$BaS + SO_4H_2 \rightarrow SO_4Ba + H_2S.$$

Dosage du fer.

On attaque par l'eau régale. On évapore à sec au bain de sable, on reprend par l'acide chlorhydrique dilué et on filtre l'insoluble ; on met la liqueur en fiole jaugée et on en prend une partie aliquote. Le fer sous forme de chlorure ferrique est précipité à chaud par l'ammoniaque sous forme d'hydroxyde, en présence de sels ammoniacaux. L'eau de lavage contiendra aussi 1 % d'ions ammoniacaux pour éviter la peptisation.

Il est bon de faire une double précipitation. On calcine l'hydroxyde entre 900° et 1 200° pour obtenir Fe_2O_3.

Cas d'une pyrrhotite nickélifère.

Pour doser le nickel, on emploie le filtrat de l'hydroxyde de fer. On précipite par la diméthylglyoxime et on pèse, si on a su éviter un excès important de réactif ; sinon, on calcine et on pèse alors sous forme d'oxyde NiO.

Note. — Pour éviter les précipitations multiples du fer qui peuvent entraîner le nickel, on complexe le fer par l'acide tartrique ou citrique ou on précipitera directement le nickel de la même façon que précédemment dans la solution neutralisée par l'ammoniaque.

Chalcocite, covellite.

Le dosage du soufre s'effectue comme ci-dessus.

Dosage du cuivre.

On attaque par l'eau régale et on élimine par évaporation l'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau et on filtre l'insoluble s'il y a lieu. On ajuste le pH par l'acide nitrique

en quantité convenable, puis on dose le cuivre électrolytiquement. Dans la solution on peut rechercher le fer et le zinc. Le plomb, s'il était présent, se serait déposé sur l'anode sous forme de peroxyde PbO_2.

Chalcopyrite, bornite.

Pour le soufre, on utilise la méthode exposée pour le cas de la pyrite.

Dosage du cuivre.

On attaque par l'eau régale jusqu'à dissolution complète ; on évapore avec de l'acide nitrique pour décomposer les chlorures, on ajuste la quantité d'acide nitrique et l'on réalise une électrolyse avec potentiel contrôlé. S'il y a présence de plomb, il se dépose à l'anode. Dans la solution restent le fer et le zinc ; on dose le fer par l'ammoniaque. Si le zinc était présent, il serait précipité par le sulfure de sodium.

Stannite.

Le dosage du soufre se fait toujours sur une prise d'essai spéciale de la manière précédemment exposée. Le dosage de l'étain en présence du fer et du cuivre n'a pas donné lieu à de nombreuses études : en effet, le minerai industriel d'étain est la cassitérite. Le plus souvent, l'étain est dosé par volumétrie, mais les petites quantités d'échantillon nous obligent à utiliser la gravimétrie.

On traite par l'eau régale ; on fond en creuset de porcelaine avec le carbonate de sodium et du soufre. On reprend par l'eau bouillante, on filtre. Le sulfostannate est décomposé par l'acide chlorhydrique dilué, puis le sulfure d'étain est dissout par l'acide chlorhydrique en présence de brome ; la solution est neutralisée à l'ébullition par l'ammoniaque, ce qui donne $Sn(OH)_4$, que l'on filtre. On calcine et on pèse SnO_2.

Pour le fer et le cuivre on fait de nouvelles prises d'essai et après attaque on élimine SnO_2.

Réniérite, germanite.

Le soufre est toujours dosé de la même manière. En ce qui concerne les métaux, le minéral additionné de soufre est attaqué par le carbonate de sodium au rouge dans un creuset de porcelaine. La masse est reprise par l'eau bouillante qui dissout les sulfosels ; dans la liqueur filtrée on précipite les sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'étain et dans le filtrat on dose le germanium par l'hydrogène sulfuré.

A cet effet, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium, un excès d'acide sulfurique 6N, puis on sature d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de germanium précipite. On lave à l'eau acidulée, puis avec de l'alcool saturé d'hydrogène sulfuré. On calcine à 700°, puis à 1 000° pour obtenir l'oxyde de germanium ; le résidu est traité par quelques gouttes d'acide nitrique pour éviter la réduction due au papier.

Shoeller et Powell (1955) préconisent, pour séparer le germanium, la distillation du chlorure — (point d'ébullition : 86°).

Argentite, stromeyérite.

La méthode de dosage du soufre reste inchangée. Pour doser l'argent après une attaque nitrique, on filtre l'insoluble. Puis, dans la liqueur, on évapore l'excès d'acide nitrique, on ajoute alors à chaud et goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, Le chlorure d'argent précipite, on le laisse reposer quelque temps à l'abri de la lumière, puis on le filtre ; on sèche à 110° et on pèse. Il faut prendre des précautions quand le plomb est présent.

La solution peut servir à doser d'autres éléments, entre autres le cuivre et le fer.

Chapitre II

TRANSFORMATIONS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

Après les travaux de G. Vibert Douglas, R. Goodman et R. C. Milligan (1946), nous avons cherché à opérer des transformations par voie électrolytique. Ces transformations ne sont possibles que si le minéral est conducteur et dans la mesure où nous aurons réalisé un dispositif permettant :

1° Un apport de métal nouveau ;

2° Le transport et la pénétration de ce métal à l'intérieur du minéral traité ;

3° Une évacuation du métal déplacé.

Condition d'apport du métal nouveau.

Le métal nouveau est fourni par un sel en solution aqueuse. Il se trouve donc sous forme

d'ion positif. Sous l'effet de la force électromotrice appliquée, ces ions se dirigent vers la cathode. Si cette force électromotrice est supérieure au potentiel d'électrode tel qu'il serait défini par la formule de Nernst :

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \log_n a$$

a : activité du cation que nous prendrons égale à la concentration
e : force électromotrice
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue
F : Faraday 96 500 coulombs
n : valence
e_0 : potentiel normal de l'électrode pour une activité égale à 1

corrigée de la surtension, les ions se déchargeront et le métal se déposera.

Cette valeur n'est pas calculable, le potentiel d'électrode des sulfures n'étant pas déterminé. On devra donc prendre une valeur choisie empiriquement.

Le rôle du courant électrique ne se borne pas au transport des ions métalliques de la solution sur le minéral ; il permet également leur pénétration à l'intérieur du réseau cristallin où ils se fixent en déplaçant d'autres constituants.

C'est encore grâce au courant électrique que les ions déplacés du minéral initial pourront être dirigés vers l'extérieur. Il est donc nécessaire de créer autour de l'échantillon un milieu susceptible de les recueillir. On a recours de nouveau à une solution conductrice.

Dispositif expérimental (fig. 10).

On a soudé, à l'aide d'une matière isolante, un tube de verre sur le minéral. L'ensemble est plongé dans un récipient où nous verserons la solution primaire, c'est-à-dire celle qui contient l'élément à introduire. Dans le tube nous placerons une solution dite secondaire,

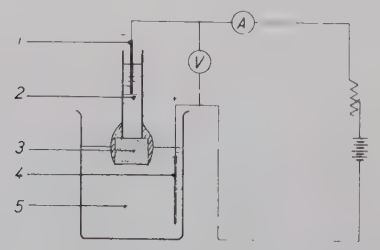

Fig. 10. — 1 : électrode de platine ; 2 : solution d'eau acidulée ; 3 : pyrite ; 4 : électrode de cuivre ; 5 : solution de sulfate de cuivre. Dispositif expérimental simple.

de l'eau très légèrement acidifiée, pour rendre possible le passage du courant. La cathode constituée par un fil de platine sera disposée dans l'eau acidulée.

L'anode placée dans la solution primaire est constituée par le métal que l'on veut déposer.

Dans le but de nous maintenir au voisinage des conditions naturelles, bien connues par les études géophysiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin, les forces électromotrices mises en jeu seront toujours très faibles, de l'ordre de quelques volts ; c'est pourquoi le générateur est constitué par deux éléments d'accumulateurs. Les appareils de contrôle et un rhéostat complètent l'ensemble.

L'appareil a été perfectionné :

a) Par l'adjonction d'un voltamètre à nitrate d'argent pour déterminer la quantité de courant ;

b) Par fermeture du tube contenant la solution secondaire pour recueillir les dégagements gazeux.

L'électrode est alors introduite latéralement à l'aide d'un joint étanche ;

c) Par un dispositif chauffant, pour étudier les phénomènes à différentes températures. L'emploi d'une solution aqueuse a limité ces expériences à 70° environ.

Préparation de l'échantillon.

L'échantillon que nous allons soumettre au traitement doit présenter certaines particularités.

Pour éviter tout phénomène connexe qui pourrait rendre l'interprétation plus difficile, nous prendrons un morceau dont l'homogénéité aura été contrôlée par les méthodes exposées précédemment.

L'échantillon sélectionné est serti dans une matière plastique.

Pratiquement on procéde de la manière suivante : la face polie est posée sur une plaquette de mica. Elle est entourée d'un anneau métallique d'un diamètre suffisant pour qu'il ne soit nulle part en contact avec elle et dans lequel on coule de la gomme laque. Après refroidissement, l'anneau peut être enlevé. A l'aide d'une fraise à main, on dégage le minéral à la partie supérieure.

On soude ensuite à la gomme laque un tube en verre de diamètre convenable et de 10 cm de long environ, de sorte que la partie dégagée,

comme il a été dit plus haut, soit tout entière contenue à l'intérieur de ce tube.

En trempant l'ensemble dans un récipient, on réalise le montage décrit antérieurement, les deux liquides étant séparés par le minéral. On place alors les électrodes.

Examinons maintenant les résultats obtenus, ainsi que leur interprétation.

1. EXPÉRIENCE COMPORTANT UN APPORT DE CUIVRE

Nous avons d'abord utilisé exclusivement le cuivre comme agent de remplacement, et les transformations ont porté sur les minéraux suivants :

Pyrite, marcasite, chalcopyrite, bornite, chalcocite et covellite, d'une part ; galène, millérite, etc., d'autre part.

On remarque que le premier groupe de ces minéraux est constitué par des sulfures mixtes de fer et de cuivre (la proportion de l'un des constituants pouvant être nulle), ce qui lui confère une certaine homogénéité.

Dans la covellite, le cuivre est à l'état divalent ; un chapitre particulier lui est consacré.

Avec des sulfures de fer et de cuivre.

Pyrite (FeS_2 cubique).

Ce minéral plongé dans une solution saturée de sulfate de cuivre et soumis au passage du courant électrique sous une tension de 1,6 V, pendant une dizaine de jours à la température ordinaire, a présenté à sa surface une modification importante d'aspect. Un changement de teinte est apparu, et le minéral jaune a pris une coloration gris bleuté sur laquelle se détachent des ponctuations métalliques de cuivre. Après polissage de cette surface pour faire disparaître le métal en excès, nous l'avons étudiée au microscope métallographique polarisant. Nous avons ainsi reconnu qualitativement la chalcocite grâce à sa couleur, son pouvoir réflecteur moyen et sa faible anisotropie entre nicols croisés. De plus, l'étude de la dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde confirme ce diagnostic.

Dans la figure 11, nous trouvons juxtaposées les courbes classiques relatives à la pyrite et à la chalcocite, ainsi que celles obtenues avec la pyrite initiale et la chalcocite formée.

D'autre part, une attaque chimique faite avec de l'acide nitrique dilué met en évidence sur le minéral gris bleuté les caractères spécifiques de la chalcocite (accentuation des limites entre les grains et mise en évidence des plans de séparation suivant la face 110). Ce traitement révèle en outre la faible épaisseur de la couche transformée, car, si l'attaque se prolonge, la pyrite réapparaît. Dans ces conditions, la séparation du minéral de néoformation est extrêmement délicate. De nombreux essais

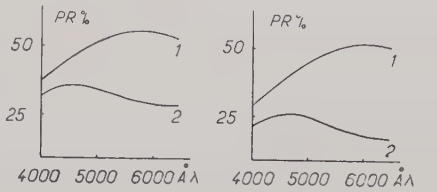

Fig. 11. — Pouvoir réflecteur de :

1 : pyrite naturelle — 2 : chalcocite naturelle

1 : pyrite initiale — 2 : chalcocite formée

infructueux ont été tentés en grattant très légèrement la surface. Cependant nous avons pu obtenir récemment une petite quantité de poudre que nous avons examinée aux rayons X. Sur le diagramme, on aperçoit des raies correspondant aux espaces réticulaires suivants :

2,32 1,94 1,84 1,57 Å

Ces valeurs sont très voisines de celles généralement mesurées à partir de la chalcocite naturelle.

La réaction réalisée s'écrira :

$$FeS_2 + 4Cu \rightarrow 2Cu_2S + Fe.$$

Marcasite (FeS_2 orthorhombique).

Dans les mêmes conditions expérimentales nous avons traité des échantillons de marcasite. Ce minéral ne diffère de la pyrite que par son système cristallin. Le fragment se présentait sous forme lamellaire. Nous avons utilisé des surfaces parallèles ou perpendiculaires à la direction d'allongement. Dans les deux cas nous avons retrouvé la transformation attendue ; comme avec la pyrite, il se forme de la chalcocite. La courbe de dispersion du pouvoir réflecteur, figure 12, est analogue à celle précédemment obtenue. Cependant il convient

de remarquer que, dans la direction perpendiculaire à l'allongement des cristaux, la transformation apparaît plus profonde.

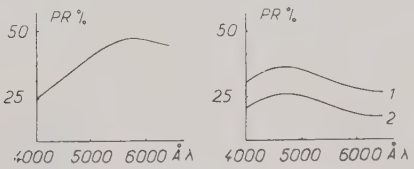

Fig. 12. — Pouvoir réflecteur de :
échantillon traité 1 : chalcocite de référence
2 : chalcocite de néoformation

Chalcopyrite ($CuFeS_2$ quadratique).

Traitée dans des conditions identiques, la chalcopyrite comme la pyrite s'est laissée pénétrer par le cuivre, mais avec une plus grande facilité. L'identification fut facile, nous avons eu recours aux mêmes méthodes que précédemment. En particulier, la mesure de la dispersion du pouvoir réflecteur nous a donné les résultats reproduits figure 13.

Nous écrirons :

$$FeCuS_2 + 3Cu \rightarrow 2Cu_2S + Fe.$$

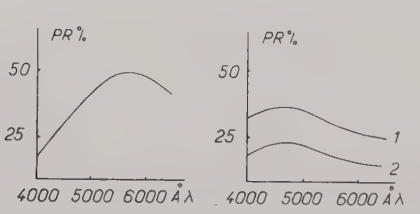

Fig. 13. — Pouvoir réflecteur de :
chalcopyrite traitée 1 : chalcocite de référence
2 : chalcocite de néoformation

Bornite (Cu_5FeS_4 cubique).

Ce sulfosel, très riche en cuivre, se recouvre à l'air libre d'une pellicule de covellite ; on pouvait donc escompter une transformation électrolytique rapide. La bornite a été soumise aux essais avec le même dispositif expérimental sous une tension de 1,4 V pendant huit jours. Nous avons obtenu sa transformation non en covellite, mais en chalcocite. Celle-ci est observable facilement à l'œil nu. L'examen microscopique a montré et la mesure des pouvoirs réflecteurs figure 14 a confirmé ce résultat, qui peut s'écrire :

$$Cu_5FeS_4 + 3Cu \rightarrow 4Cu_2S + Fe.$$

Remarquons qu'un doute pouvait subsister quant à la cause de ce phénomène. Le passage du courant est-il nécessaire, ou bien suffit-il simplement de la présence d'ions métalliques en forte concentration dans la solution pour obtenir la transformation ?

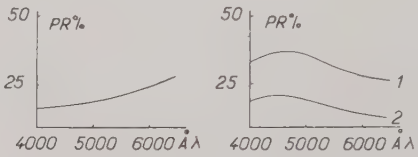

Fig. 14. — Pouvoir réflecteur de :
Bornite traitée 1 : chalcocite de référence
2 : chalcocite de néoformation

Afin de répondre à cette question, deux fractions distinctes du minéral, ici la bornite, avaient été serties dans la gomme laque, placées dans la même solution de sulfate de cuivre, mais une seule était traversée par le courant. Nous avons constaté ainsi que la transformation décrite avait eu lieu seulement dans cette dernière.

Avec des sulfures autres que ceux de fer et de cuivre.

Nous allons voir maintenant que les minéraux précédemment décrits ne sont pas les seuls à pouvoir être transformés par l'action du courant électrique dans ces conditions et que les essais ont pu être étendus à d'autres sulfures.

Galène (PbS cubique).

Nous nous sommes adressé tout d'abord à la galène. Le sulfure de plomb naturel présente l'avantage d'avoir en lumière réfléchie un aspect fort différent des sulfures de cuivre que nous nous proposions d'obtenir. Le dispositif expérimental est resté inchangé.

La surface de ce minéral très conducteur se recouvre d'un dépôt métallique abondant, mais peu adhérent. Il a été arraché très facilement au cours d'un polissage léger et a laissé voir une surface gris bleuté. L'examen en lumière réfléchie ainsi que les courbes de la figure 15 montrent que la zone transformée est

bien constituée par de la chalcocite. Nous avons alors :

$$PbS + 2Cu \rightarrow Cu_2S + Pb.$$

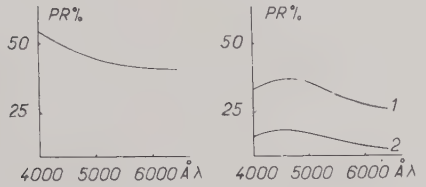

Fig. 15. — Pouvoir réflecteur de :

Galène 1 : chalcocite de référence
2 : chalcocite de néoformation

Millérite (NiS hexagonal).

Le sulfure de nickel, la millérite, a aussi été traité. Le produit de néoformation de teinte gris bleuté rappelait la chalcocite, mais il ne s'est formé qu'en couche fort mince et il disparaît rapidement au cours du polissage, sans qu'il ait été possible de procéder à une identification complète.

Dans tous ces essais, on a choisi le sulfate de cuivre comme électrolyte, et ceci pour des considérations de deux ordres :

1) On peut penser que dans les filons métallifères le milieu est le plus souvent sulfaté. On y rencontre par exemple la barytine.

2) C'est une solution particulièrement stable qui ne crée aucun souci expérimental.

Pour vérifier que les transformations ne sont pas dues à ce sel particulier et que seul le cation est indispensable, nous avons utilisé un autre sel de cuivre, le chlorure Cl_2Cu, et nous avons tenté de transformer la pyrite. Au bout de huit jours, une mince couche de minéral était affectée par la transformation en chalcocite dont l'identification a pu être faite aisément par les méthodes ordinaires. D'autres expériences du même ordre permettent d'affirmer que la nature du sel n'intervient pas dans les transformations.

2. EXPÉRIENCES COMPORTANT UN APPORT DE FER

Le phénomène étudié présente-t-il un caractère de réversibilité ou plus simplement peut-on enrichir en fer des composés de cuivre ? Nous avons choisi comme sel le sulfate ferreux avec électrodes de fer pur.

Les solutions neutres de sels ferreux sont très facilement oxydables. On les stabilise en acidifiant la solution et en l'additionnant de sels alcalins. Ceux-ci sont sans effet sur la marche de l'électrolyse. L'eau utilisée est soigneusement dégazée pour éliminer l'oxygène.

Voyons succinctement quels ont été les résultats.

Chalcocite (Cu_2S).

Après l'expérience, la section ne montre pas de plages prêtes à l'examen comme c'est souvent le cas lors de l'enrichissement en cuivre. Nous avons eu recours à l'examen radiocristallographique du produit arraché à la surface par grattage. Malgré les inconvénients dus à la fluorescence du fer excité par le rayonnement provenant de l'anticathode de cuivre dont seule nous pouvions disposer, nous avons obtenu un diagramme fort riche. Nous y relevons les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,57 Å	2,38	1,54
3,34	2,32	1,52
3,16	2,22	1,48
2,99	2,10	1,39
2,93	1,95	1,34
2,73	1,87	1,28
2,64	1,79	1,16
2,51	1,70	1,11
2,46	1,68	1,07

Si nous extrayons celles provenant de la chalcocite (minéral de départ), nous trouvons une série de raies :

3,34 3,16 2,93 2,51 1,95 1,52 1,11 Å

qui caractérisent la bornite. En dehors des réflexions de ce sulfosel, on en note d'autres appartenant à la chalcopyrite :

2,99 1,87 1,54 1,07

Quant à la pyrite qui constituerait le terme ultime de la transformation, nous ne pouvons conclure à sa présence.

Nous avons très schématiquement :

$$4Cu_2S + Fe \rightarrow Cu_5FeS_4 + 3Cu$$
$$2Cu_2S + Fe \rightarrow CuFeS_2 + 3Cu.$$

Bornite (Cu_5FeS_4).

L'aspect de la section après le traitement était très voisin de celui observé à partir de la chalcocite ; la teinte particulière de la bornite avait tout à fait disparu, mais l'examen optique ne pouvait permettre de déterminer les produits de néoformation.

L'étude aux rayons X s'imposait. Nous avons légèrement gratté la surface et le diagramme obtenu sur la poudre recueillie conduit aux intervalles réticulaires suivants :

3,69 Å	2,43	1,57
3,57	2,36	1,51
3,39	2,33	1,46
3,34	2,22	1,39
3,18	2,07	1,34
2,96	1,96	1,27
2,91	1,86	1,22
2,51	1,71	1,11
2,70	1,69	1,07

Nous retrouvons bien entendu la bornite. La chalcopyrite est nettement visible à l'aide des raies correspondant aux écartements suivants :

2,96 2,36 1,86 1,57 1,22 1,07 Å

qui sont très voisins des intervalles classiques. Mais le fait particulier et que nous devons signaler est la présence de la chalcocite. Elle provient de la décomposition de la bornite qui s'écrit :

$$Cu_5FeS_4 \rightarrow CuFeS_2 + 2Cu_2S.$$

Chalcopyrite ($CuFeS_2$).

Les essais menés à partir de la chalcopyrite se sont encore révélés moins satisfaisants. Un dépôt de fer peu adhérent s'est produit sur la surface ; après lavage, celle-ci apparaissait corrodée et impropre à l'examen microscopique. Après polissage, la chalcopyrite normale est à nouveau visible. La poudre recueillie après les grattages opérés à la surface a été examinée aux rayons X. Nous avons enregistré des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,32 Å	1,88
2,99	1,85
2,63	1,75
2,30	1,62
2,21	1,58
2,07	1,56
2,01	1,51
	1,42

Parmi ceux-ci on identifie aisément ceux provenant de la chalcopyrite primitive :

2,99 2,63 1,85 1,58 Å

Mais on distingue en outre des raies appartenant au réseau de la pyrite :

2,30 2,21 1,88 1,62 1,56 1,42 Å

La transformation chalcopyrite-pyrite peut donc s'effectuer mais elle est extrêmement difficile. La réaction que l'on cherche à obtenir :

$$CuFeS_2 \rightarrow FeS_2 + Cu$$

n'est apparemment pas facilitée par apport de fer. L'action du courant électrique est responsable du départ des ions cuivre.

3. TRANSFORMATIONS RÉALISÉES AVEC APPORT D'ARGENT

Avec l'enrichissement en argent nous abordons des transformations d'un genre un peu différent ; en effet, cet élément n'est pas contenu dans les minéraux étudiés. Il constitue donc un apport non seulement quantitatif, mais aussi qualitatif. Mais, les propriétés du cuivre et de l'argent étant voisines, nous sommes en droit d'attendre dans des conditions analogues des résultats favorables. Nous avons donc repris notre dispositif expérimental habituel et procédé dans les mêmes conditions. La chalcocite, la chalcopyrite, la bornite et la pyrite ont successivement été traitées dans une solution de sulfate d'argent.

Chalcocite (Cu_2S).

Après l'expérience et une préparation convenable de l'échantillon, l'examen microscopique laisse voir une surface homogène gris assez clair de pouvoir réflecteur assez fort en lumière blanche.

Entre nicols croisés les plages paraissent chagrinées allant des teintes beige clair à gris-bleu, chacune d'elles passant de l'une à l'autre de ces couleurs par rotation de la platine du microscope. Ces propriétés permettent d'identifier le minéral de néoformation à l'argentite.

L'étude aux rayons X faite avec de la poudre grattée sur cette surface donne le cliché suivant :

7 Å	2,77	2,12
4,47	2,60	2,07
3,66	2,47	2,01
3,46	2,42	1,94
3,05	2,35	1,74
2,83	2,28	1,49
2,78	2,16	1,42

Nous retrouvons bien entendu le diagramme de l'argentite avec les distances :

3,4 3,08 2,83 2,59 2,43 Å

ainsi que les principales raies de l'Ag, selon la réaction :

$$Cu_2S + 2Ag \rightarrow Ag_2S + 2Cu.$$

Chalcopyrite ($CuFeS_2$).

Après l'expérience la chalcopyrite est recouverte d'une couche métallique grise surmontant une zone transformée de faible épaisseur et de pouvoir réflecteur assez élevé en lumière blanche. Entre nicols croisés, le minéral présente une teinte beige clair et n'agit que faiblement sur la lumière polarisée. Comme dans le cas précédent, nous avons dû avoir recours aux rayons X pour identifier le produit de néoformation. Sur le diagramme nous avons relevé des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,63 Å	2,34	1,60	1,07
3,34	2,25	1,54	1,03
3,05	2,12	1,36	1,02
2,83	2,04	1,30	1,01
2,78	1,86	1,23	0,93
2,61	1,73	1,21	0,92
2,46			0,91

Parmi ceux-ci, on reconnaît ceux provenant de l'argent :

2,34 2,04 1,23 1,03 1,02 Å

et ceux de la chalcopyrite :

3,05 1,86 1,30 1,21 1,07 1,01 Å

et nous pouvons définir l'argentite avec les raies à :

3,4 3,08 2,83 2,59 2,43 Å

Peut-être avons-nous aussi un peu de stromeyérite, celle-ci étant caractérisée par la raie très forte aux environs de 2,60.

Les réactions mises en jeu peuvent s'écrire :

$$CuFeS_2 + 3Ag \rightarrow AgCuS + Ag_2S + Fe.$$

Bornite (Cu_5FeS_4).

La bornite a été très fortement affectée par la transformation. L'examen optique montre des surfaces gris clair de pouvoir réflecteur assez élevé en lumière blanche.

Entre nicols croisés le minéral n'est pas absolument isotrope et les teintes varient par place du beige clair au bleu clair, parfois elles rappellent celles de la stromeyérite. Les rayons X ont fourni un diagramme dans lequel nous relevons les espaces interréticulaires suivants :

4,47 Å	2,44	1,73
3,52	2,36	1,64
3,34	2,28	1,54
3,09	2,16	1,50
2,79	1,94	1,45
2,60	1,89	

L'argent apparaît par les raies à :

2,35 2,05 1,54 Å

La bornite minéral de départ n'est plus évidente quoique nous ayons une raie à :

1,94 et à 3,34 Å

L'argentite par contre est révélée par les raies situées à :

3,08 2,83 2,59 2,45 Å

tandis que la stromeyérite que nous avions entrevue au cours de l'examen optique se confirme avec la raie forte à 2,58 Å et le groupe :

2,04 2 1,73 Å

Nous avons donc les réactions :

$$Cu_5FeS_4 + 8Ag \rightarrow 4Ag_2S + Fe + 5Cu$$

et :

$$Cu_5FeS_4 + 4Ag \rightarrow 4CuAgS + Cu + Fe.$$

Avec la pyrite, malgré le fort dépôt d'argent métallique obtenu au cours de l'essai, il ne nous a pas été possible de conclure à une transformation nette.

Chapitre III

TRANSFORMATION PAR VOIE THERMIQUE

Ayant obtenu par voie électrolytique des phénomènes de remplacement dans des minéraux sulfurés, nous avons cherché à réaliser des transformations analogues par frittage.

L'utilisation de ce procédé n'est pas nouvelle ; avant nous R. Hocart (*op. cit.*) et ses élèves ont étudié ces réactions ; Pastant (1956) a reproduit les sulfures d'arsenic.

Le dispositif expérimental comprend une presse hydraulique permettant d'exercer une pression de l'ordre de 7 000 kg par centimètre carré sur les pistons des moules. Ceux-ci, d'abord constitués par un mortier d'Abich, ont été ensuite remplacés par un système de coquilles permettant un démoulage plus aisé. Mais, sous ces fortes pressions, les poudres tendent à s'accrocher sur les parties métalliques et il devient difficile d'obtenir des éprouvettes convenables.

L'usage d'une lame de mica interposée entre les poudres et le récipient évite cet inconvénient. Il suffit d'utiliser des pastilles. Celles-ci sont fragiles, seule la malléabilité du métal leur confère une certaine cohésion.

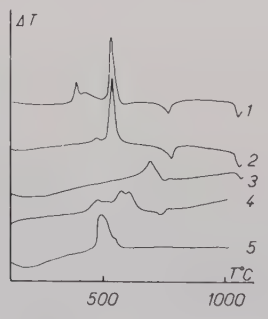

Fig. 16. — 1 : covellite
2 : chalcocite
3 : bornite
4 : chalcopyrite
5 : pyrite
} analyse thermique différentielle

Après le démoulage, les éprouvettes sont portées dans un four dont la température est contrôlée et parcouru par de l'azote purifié.

Nos essais ont porté principalement sur les sulfures et les sulfosels qui ont fait l'objet des traitements électrolytiques. Alors que nous avions dû prendre en considération la conductivité, nous devons ici nous préoccuper des propriétés thermiques.

Pour les étudier, nous nous sommes adressé aux analyses thermiques différentielles et thermopondérales.

En atmosphère normale, donc plus oxydante, certains échantillons ont été analysés sur l'appareil monté au laboratoire par MM. Lévy et Fauquier (1959) ; les courbes obtenues, déjà publiées (fig. 16) montrent qu'exception faite pour la covellite, les produits sont stables jusque vers 400°. La balance thermique, quoique permettant l'usage de l'azote, n'a pas donné satisfaction pour les sulfures. Elle montre cependant que jusqu'à 300° ces corps ne perdent pas de poids comme on s'en rendra compte sur le graphique (fig. 17).

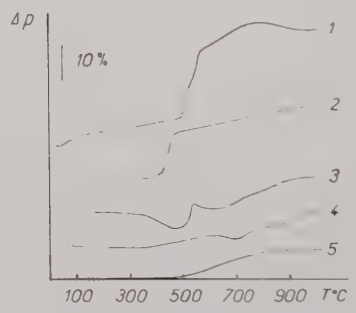

Fig. 17. — 1 : pyrite
2 : coveliite
3 : chalcocite
4 : bornite
5 : chalcopyrite
} résultats des analyses thermopondérales

On remarquera des reprises de poids due à des condensations et oxydation du soufre libéré.

Après le traitement thermique de durée variable, l'éprouvette est divisée afin que chaque fragment puisse être utilisé en totalité pour un essai déterminé. On procède d'abord à l'examen microscopique. Les autres fragments seront utilisés pour l'étude aux rayons X par exemple.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT DE CUIVRE

Dans une première série d'expériences, le métal employé est du cuivre électrolytique dont la grosseur des grains est d'environ 20 μ.

Les minéraux utilisés sont, par ordre de

teneur en cuivre : la pyrite, la chalcopyrite, la bornite et la covellite.

Les pastilles préparées suivant la technique indiquée précédemment ont été chauffées à 250° pendant 48 heures.

Examinons maintenant les résultats obtenus dans chacune de ces expériences.

Pyrite FeS_2. — Après frittage de la pyrite et du cuivre, l'examen microscopique montre que ce sulfure de fer a été partiellement transformé en chalcopyrite. Celle-ci s'insinue dans les fissures du sulfure initial, utilise les lignes de moindre résistance et traverse parfois des fragments de part en part. Le produit de néoformation a été facilement identifié par sa couleur d'un jaune plus soutenu que celui de la pyrite, par son pouvoir réflecteur plus faible, et son anisotropie entre nicols croisés.

Par ailleurs, le diagramme de rayons X effectué avec la poudre de la zone transformée a mis en évidence les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

2,99 1,84 1,56 A

que l'on retrouve effectivement dans le diagramme de la chalcopyrite du cap Miquelon; ainsi est réalisée la réaction :

$$FeS_2 + Cu \rightarrow CuFeS_2.$$

Chalcopyrite $CuFeS_2$. — Les expériences faites à partir de la chalcopyrite ont permis d'obtenir la bornite, caractérisée par sa couleur rose lilas et son isotropie entre nicols croisés. Dans ce cas encore, la transformation n'est pas complète. Elle progresse de la périphérie des grains de chalcopyrite vers leur centre, ou s'amorce à partir des fissures. On a :

$$2CuFeS_2 + 3Cu \rightarrow Cu_5FeS_4 + Fe.$$

A la bornite, est parfois associée une petite quantité d'un minéral gris-bleuté, la chalcocite, qui se formerait suivant la réaction :

$$CuFeS_2 + 3Cu \rightarrow 2Cu_2S + Fe.$$

Bornite Cu_5FeS_4. — Après traitement, l'examen microscopique montre que la bornite a disparu presque complètement. Elle est remplacée par des plages jaunâtres rappelant la chalcopyrite. On remarque aussi des îlots blanc bleuâtre de chalcocite. Notons que le remplacement de la bornite par la chalcopyrite et la chalcocite a été observé par exemple dans le gisement de Vaulry.

Afin de contrôler le diagnostic microscopique, nous avons réalisé un diagramme de rayons X qui confirme la présence de ces minéraux. Par analogie avec les réactions précédentes nous écrirons :

$$Cu_5FeS_4 + 3Cu \rightarrow 4Cu_2S + Fe.$$

La chalcopyrite provient de la transformation

$$Cu_5FeS_4 \rightarrow CuFeS + 2Cu_2S$$

qui a lieu par chauffage de la bornite seule (Prouvost 1959).

EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT D'ARGENT

Nous avons cherché à généraliser les résultats obtenus en utilisant d'autres métaux. Comme précédemment, nous avons utilisé l'argent. La dimension des grains était de 15/100 mm environ.

Chalcopyrite $CuFeS_2$. — L'examen microscopique révèle que la chalcopyrite oppose une assez grande résistance à la pénétration de l'argent. Le produit gris bleuté de néoformation se situe en effet soit à la périphérie des grains, soit le long des cassures produites vraisemblablement au cours de la compression. Il s'agit de l'argentite que l'on reconnaît par son pouvoir réflecteur et sa faible anisotropie. La transformation s'effectue suivant la réaction :

$$CuFeS_2 + 4Ag \rightarrow 2Ag_2S + Cu + Fe.$$

Bornite Cu_5FeS_4. — Le frittage de l'argent avec la bornite conduit à une disparition complète du minéral initial. A sa place, on observe de l'argentite et un second produit dont la texture en feuille d'olivier caractérise la stromeyérite. Nous écrirons par exemple :

$$Cu_5FeS_4 + 5Ag \rightarrow 3CuAgS + Ag_2S + Fe + 2Cu.$$

Chalcocite Cu_2S. — Par frittage avec l'argent la chalcocite a été totalement transformée en un assemblage vermiculé de deux constituants.

L'un d'eux fortement anisotrope présente aussi la texture en feuille d'olivier ; il s'agit incontestablement de la stromeyérite.

Quant au second, dont les propriétés optiques ne permettent pas un diagnostic certain, il a été reconnu à l'aide de son diagramme de rayons X, c'est l'argentite. Les réactions s'effectuent suivant les schémas :

$$Cu_2S + Ag \rightarrow CuAgS + Cu$$
$$Cu_2S + Ag \rightarrow Ag_2S + 2Cu.$$

Nous avons rencontré pour la transformation de la pyrite les mêmes difficultés que lors de l'utilisation de la voie électrolytique.

Le minéral s'est montré exceptionnellement résistant ; aussi nous avons élevé progressivement la température. Jusque vers 300° aucune transformation n'a eu lieu ; à 350° l'échantillon a commencé à se boursouffler un peu. Vers 400° enfin, nous avons observé un fractionnement de la pastille dont certaines parties étaient tapissées de cristaux (rappelant ceux que l'on rencontre dans les géodes) qui ont pu être identifiés à l'argentite. Dans ce cas nous avons substitution du fer par l'argent.

Le traitement de la pyrite doit donc être considéré comme très difficile puisque, à la température à laquelle nous avons observé la formation de cristaux, la pyrite commence à se dégrader.

Les produits obtenus par frittage avec l'argent se forment d'autant mieux que le minéral initial est plus riche en cuivre. Les composés argentifères sont peu nombreux, ils se limitent à l'argentite et à la stromeyérite (argentite cuprifère).

EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT DE FER

Nous avons utilisé du fer pur obtenu par réduction dans l'hydrogène, grosseur des grains 1/20 mm, et les transformations ont été tentées avec la bornite, la chalcocite.

Bornite Cu_5FeS_4. — Le frittage de la bornite et du fer permettent une transformation complète du minéral initial en chalcopyrite. Celle-ci a été identifiée à la fois par ses propriétés optiques et également par son diagramme de rayons X. Nous avons :

$$Cu_5FeS_4 + Fe \rightarrow 2CuFeS_2 + 3Cu.$$

Remarquons que ce résultat ne peut pas être confondu avec le phénomène d'exsolution de la chalcopyrite que l'on obtient par chauffage de la bornite seule, suivant la réaction :

$$Cu_5FeS_4 \rightarrow CuFeS_2 + 2Cu_2S.$$

En effet, dans les conditions opératoires décrites, cette réaction n'est jamais complète et l'aspect des préparations est totalement différent comme nous l'avons exposé par ailleurs (1959).

Chalcocite Cu_2S. — La transformation de la chalcocite s'est révélée difficile. Cu_2S évolue lentement à partir du pourtour des grains où il apparaît une mince couche de bornite et de chalcopyrite. On peut écrire :

$$4Cu_2S + Fe \rightarrow Cu_5FeS_4 + Cu$$

la bornite passant à la chalcopyrite comme précédemment.

Les essais de frittage avec le fer se sont avérés difficiles.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT D'ÉTAIN

Lors d'une étude en collaboration avec M. Cl. Lévy (1957) sur les sulfosels des gîtes hydrothermaux, nous avions comparé les propriétés de la chalcopyrite, de la stannite (Cu_2FeSnS_4) et de la réniérite (Cu_2FeGeS_4). L'examen aux rayons X de ces trois minéraux donnait des diagrammes très voisins ; et nous avions conclu à une structure comparable. Afin de voir si une telle similitude favorise les remplacements, nous avons cherché à introduire l'étain et le germanium dans le réseau de la chalcopyrite.

Le dispositif expérimental n'a pas été modifié. Toutefois nous avons opéré à une température plus basse, le point de fusion de l'étain étant de 232°.

L'examen microscopique des préparations montre qu'au contact des grains d'étain, la chalcopyrite est frangée par un nouveau constituant dont la teinte grise diffère nettement de celle de l'étain. Il présente une légère anisotropie entre nicols croisés, mais ses propriétés optiques n'ont pas permis un diagnostic sûr, aussi avons-nous réalisé un diagramme de rayons X. Celui-ci montre des intervalles réticulaires voisins de :

3,15 1,90 1,60 Å

caractéristiques de la stannite. Signalons que l'on retrouve également les raies dues à la présence de la chalcopyrite.

Nous avons procédé de la même manière avec le germanium mais en revenant à une température plus élevée.

Nous avons maintenu les produits dans le four pendant une quinzaine de jours. L'examen de sections polies montre par place des zones transformées qui rappellent la réniérite. L'examen optique révèle des propriétés voisines de celles du minéral naturel étudié, ainsi que la courbe de dispersion du pouvoir réflecteur (fig. 18).

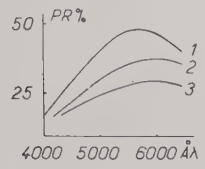

FIG. 18. — Pouvoir réflecteur de : 1 : chalcopyrite ; 2 : réniérite ; 3 : minéral de néoformation.

Si cette transformation est effectivement possible, elle est très lente.

CHAPITRE IV

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA COVELLITE

Au cours de l'étude des réactions par voie électrolytique, nous avons vu qu'en plaçant un minéral conducteur entre deux solutions convenablement choisies, celui-ci se transforme lors du passage du courant électrique. De nouveaux minéraux se forment grâce à l'apport du métal présent dans la solution.

ESSAIS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

C'est à dessein qu'au cours de l'exposé des résultats j'ai omis de relater les essais faits à partir de la covellite, qui comprennent cependant des expériences avec apport de cuivre, de fer et d'argent.

APPORT DE CUIVRE. — La covellite CuS qui cristallise dans le système hexagonal est le sulfure du cuivre bivalent. Quoique observé assez fréquemment dans la nature et particulièrement dans les zones supergènes des gisements métallifères, ce composé est relativement instable. En effet l'action du soufre sur le cuivre conduit, dans nos conditions expérimentales, toujours au sulfure du cuivre monovalent Cu_2S. D'autre part, la chaleur de formation de CuS est évaluée à 10 000 calories environ, alors qu'elle est voisine du double pour le sulfure de cuivre monovalent. Ce corps doit donc être particulièrement sensible aux transformations et effectivement par la méthode électrolytique, avec le sulfate de cuivre, nous avons obtenu des résultats très nets. Une large partie de l'échantillon, environ 1/5, était transformée.

Une telle quantité de matière favorisait le succès de tous les examens, auxquels nous faisons généralement appel.

L'examen microscopique a pu être pratiqué dans des conditions nettement meilleures que celles rencontrées précédemment car les préparations ont été normalement polies. Le minéral de néoformation se présente sous un aspect gris-blanc bleuté ; le polychroïsme n'est pas observable, la préparation ne comportant comme minéral de comparaison que la covellite. Entre nicols croisés, l'effet d'anisotropie est très faible. La courbe de dispersion du pouvoir réflecteur (fig. 19) est très voisine de celle qui nous a servi d'étalon (chalcocite de Mindouli).

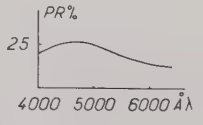

FIG. 19.

Le diagramme de rayons X effectué sur un peu de poudre de ce minéral a montré des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,38 Å	1,86	1,51
2,38	1,68	1,41
1,94	1,64	1,34
		1,26

qui sont très proches de ceux de la chalcocite de référence et en bon accord avec ceux obtenus avec la chalcocite α de l'Arizona (U. S.).

Nous avons la réaction :

$$CuS + Cu \rightarrow Cu_2S.$$

La facilité avec laquelle cette transformation a été obtenue laissait supposer qu'un autre phénomène se superposait à celui que nous étudions.

Aussi avons-nous réalisé une « chaîne » simplifiée dans laquelle un des électrolytes était supprimé. On peut représenter cette chaîne de la façon suivante :

$$- Pt/Hg/CuS/SO_4Cu/Cu^+$$

Ainsi le courant électrique circule jusqu'au minéral dans des conducteurs métalliques (le mercure n'a pour but que d'assurer le contact) dans lesquels il ne lui est pas possible de se déplacer par l'intermédiaire d'ions (1). Toutes les autres conditions expérimentales furent inchangées.

On constate aussi qu'il y a transformation très rapide en chalcocite. Sur des sections polies, traversant à la fois la zone transformée et les parties intactes, nous avons pu observer le front d'avancement du phénomène. Au microscope, on voit en certains endroits une limite nette entre la covellite et la chalcocite. En d'autres, au contraire, on assiste au passage graduel et continu de l'une à l'autre. Parfois des digitations semblent souligner des zones de moindre résistance. La covellite se décolore de plus en plus et perd en même temps sa forte anisotropie pour céder finalement la place à la chalcocite incolore et faiblement biréflectante. Les propriétés optiques en lumière naturelle comme en lumière polarisée ainsi que les figures d'attaque confirment la détermination.

Apport de fer. — Comme pour les autres essais par voie électrolytique nous avons remplacé le sulfate de cuivre par le sulfate ferreux et l'électrode de cuivre par une électrode de fer. Toutes les autres conditions étaient semblables; mais, contrairement à ce qui s'était passé au cours de l'essai précédent, l'échantillon se détruit peu à peu et de petits fragments tombent au fond du récipient, la transformation se produisant avec augmentation de volume comme nous le verrons plus loin. L'examen microscopique de ces fragments révèle la formation de chalcopyrite :

$$3CuS + Fe \rightarrow CuFeS_2 + Cu_2S.$$

La chalcopyrite a été déterminée par sa courbe de dispersion très caractéristique. L'observation de la limite entre le minéral primitif et le nouveau montre que des particules de chalcopyrite se détachent. Par places, cependant, on note un enrichissement progressif avec perte graduelle des propriétés de la covellite.

En choisissant des fragments particulièrement riches en chalcopyrite et en les réduisant en poudre, nous avons fait un diagramme de rayons X.

Nous avons observé sur celui-ci des raies correspondant aux intervalles réticulaires de :

3,4 1,86 1,59 1,21 1,08 Å

qui concordent avec ceux généralement admis pour la chalcopyrite.

Apport d'argent. — Les résultats obtenus avec le sulfate d'argent ont été tout à fait comparables à ceux obtenus avec le sulfate de cuivre. Une importante partie du minéral a été transformée. A l'examen microscopique on ne voit plus de covellite. Après un nouveau polissage, on observe par place le minéral d'origine ; la ligne de transformation est nette, facilement observable, puisque, d'un minéral bleu, nous passons à des plages gris crème. En lumière polarisée, alors que la covellite présente ses colorations intenses habituelles, les plages du nouveau minéral forment un agrégat s'éclairant dans les teintes bleu-violet, rappelant celles de la stromeyérite, mais la structure « en feuille d'olivier » n'a pas été observée ici. Nous avons :

$$CuS + Ag \rightarrow CuAgS.$$

L'étude aux rayons X nous donne un diagramme assez riche où figurent en particulier les raies à :

2,58 2,03 2 1,97 1,87 1,72 Å

qui confirment la présence de la stromeyérite et celles à :

3,02 2,80 2,70 1,90 1,75 1,55 1,094 Å

qui proviennent de la covellite, minéral originel. Dans ce diagramme, nous n'avons trouvé aucune raie de l'argentite.

ESSAI PAR FRITTAGE

Par frittage, la covellite se comporte aussi d'une façon particulière puisque le minéral initial disparaît presque toujours complètement.

Apport de cuivre. — Avec le cuivre, rien ne subsiste de la covellite initiale. On obtient,

(1) Signalons que les mêmes conditions expérimentales n'ont donné aucun résultat avec les autres minéraux étudiés.

à sa place, un minéral gris bleuté faiblement anisotrope. Le diagramme de rayons X est caractérisé par les équidistances suivantes :

2,28 1,94 1,86 Å

comparables à celles de la chalcocite de l'Arizona. La dispersion du pouvoir réflecteur conduit à la courbe suivante qui entre dans la famille des courbes déjà obtenues avec ce minéral. Nous retrouvons donc la réaction :

$$CuS + Cu \rightarrow Cu_2S.$$

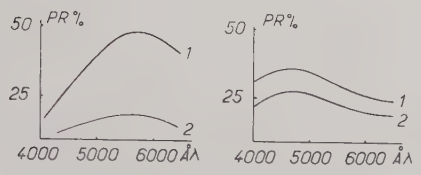

Fig. 20. — Pouvoir réflecteur de :

1 : chalcopyrite de référence 1 : chalcocite de référence
2 : chalcopyrite de néoforma 2 : chalcocite de néoformation
tion

Apport de fer. — L'apport de fer dans ces conditions a donné une association bornite-chalcopyrite au contact de la covellite restante. Ces deux minéraux ont été déterminés grâce à l'examen microscopique, leurs propriétés optiques étant très caractéristiques; néanmoins nous avons établi les courbes de dispersion qui sont en assez bon accord avec celles des produits naturels (fig. 20). Nous pouvons écrire :

$$6CuS + 2Fe \rightarrow Cu_5FeS_4 + CuFeS_2.$$

Apport d'argent. — Avec l'argent, la grande facilité de transformation est une fois de plus mise en évidence. Il ne subsiste plus de covellite, le nouveau minéral présente une anisotropie assez vive et la microstructure particulière dite « en feuille d'olivier » de la stromeyérite. C'est à partir du produit préparé au cours de cette synthèse que nous avons établi les propriétés de ce minéral. En effet, on relève dans la bibliographie des divergences de vue au sujet des valeurs admises pour les espaces interréticulaires, ce qui rendait délicate son identification. La difficulté d'isoler le minéral dans les associations naturelles est sans doute à l'origine de ces confusions. Dans la nature, on ne rencontre qu'une seule combinaison de ces éléments. C'est le sulfure double de cuivre et d'argent que nous avons déjà obtenu à froid au cours des essais électrolytiques. Nous avons fait des essais à diverses températures. Dans tous les cas la covellite accuse de profondes transformations et perd ses propriétés optiques caractéristiques.

A 600°. — Dans les positions d'éclairement on voit des teintes vertes et violacées. Le diagramme de Debye et Scherrer de ce produit prélevé sous le microscope ne correspond plus à la covellite et les équidistances des plans réticulaires observés sont les suivantes :

2,38 Å	1,85	1,22	0,93
2,30	1,48	1,16	0,90
2,08	1,43	1,01	0,82
2,00	1,27	0,97	0,78

qui ne peuvent être attribuées immédiatement à aucune espèce.

A 580°. — On note un affaiblissement de l'anisotropie très important par rapport au précédent produit. Le diagramme X donne les intervalles :

3,24 Å	2,94	2,21	1,80	1,41
3,11	2,58	1,90	1,72	1,24
3,00	2,33	1,87	1,68	

un certain nombre d'entre eux figureront dans le diagramme de la stromeyérite.

A 500°. — Les plages transformées sont très peu anisotropes. Aux rayons X on relève pour les intervalles réticulaires les valeurs suivantes :

3,39 Å	2,00	1,51	0,95
3,24	1,94	1,22	0,91
3,00	1,86	1,17	0,83
2,59	1,70	1,07	0,78
2,32	1,68	1,01	

dont un grand nombre se retrouve dans la stromeyérite. Mais le minéral typique n'est réalisé qu'à une température plus basse vers 430° C.

A 430°. — A cette température, en effet, se manifestent pour la première fois les caractères optiques de la stromeyérite. Polychroïsme de réflexion à peine visible, coloration gris-blanc, légèrement violacé, anisotropie vive entre nicols croisés et structure en feuille d'olivier avec

extinction droite des lamelles qui ne laissent aucun doute quant à l'identification du minéral.

Schneiderhöhn et Ramdohr considèrent que celui-ci existe sous deux formes dont l'une ne présente pas la structure particulière. Mais, ajoutent ces auteurs, le simple fait d'en faire une préparation, ce qui élève quelque peu la température, amène toujours la formation du second type, dit de Guild, présentant la texture particulière. Avec le minéral ainsi déterminé nous avons fait un cliché de rayons X qui a donné les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,39 Å	4	1,72	9,4
3,24	5,8	1,68	3,3
3,00	2,9	1,43	2,9
2,81	1,9	1,40	5
2,58	20	1,29	2
2,03	4,8	1,25	5,8
2,00	5	1,23	5,8
1,97	4,3	1,13	2,9
1,93	1,4	0,93	2,5
1,87	6		

Les intensités des réflexions indiquées en regard ont été établies à partir d'un cliché microphotométré ; elles sont notées de 0 à 20.

Tous ces intervalles se retrouvent dans un diagramme fait à partir de la stromeyérite du gisement connu du mont Lyell (Tasmanie) dont nous avons contrôlé l'homogénéité par l'examen microscopique.

Un diagramme tout à fait analogue aux précédents a été obtenu avec le produit synthétique reconstitué dans les conditions indiquées par G. M. Schwartz.

Soulignons le développement important de la raie à 2,58 Å et la constance des groupes :

2,03	2,00	1,97 Å
1,43	1,40	
1,25	1,23	

Étant donné l'identité des diagrammes réalisés avec les produits de synthèse préparés par deux voies différentes et celui du minéral naturel, nous pouvons considérer ces valeurs comme caractéristiques.

Ces trois groupes d'expériences montrent bien que la covellite se différencie des autres sulfures par un comportement spécial. En particulier l'apport de cuivre et d'argent donne lieu à un composé d'addition dans lequel le cuivre passe à la valence 1.

Chapitre V

APPORTS DE MÉTAUX PAR D'AUTRES PROCÉDÉS

Toujours (1) sur les mêmes sulfures on peut envisager d'autres procédés d'apports expérimentaux de métaux, par exemple :

1) la projection cathodique,

2) l'évaporation sous vide.

L'inconvénient de ces méthodes est la faible quantité de métal qu'il est possible de déposer, particulièrement pour la première d'entre elles. En ce qui concerne la seconde, l'épaisseur du dépôt est rapidement limitée, car, si on augmente le temps d'exposition aux vapeurs métalliques, un écaillage se produit et la couche n'est plus unique. Par ailleurs, tous les métaux ne sont pas déposables. Cependant, nous avons pu faire des essais à partir de la covellite et de la pyrite qui ont été recouverts, par évaporation sous vide, de cuivre et de fer.

Ces minéraux se sont comportés de la même manière que dans les autres expériences. La pénétration a été plus faible et n'a été observable que longtemps après le traitement.

Examinons très brièvement les résultats.

Covellite.

Le minéral parfaitement nettoyé par divers solvants énergiques et volatils, les acides ou les bases fortes étant proscrits, on effectua des dépôts de cuivre et de fer. Les préparations nous furent rendues dans un milieu neutre, une huile minérale. Elles ont été abandonnées durant un temps très long, de l'ordre de plusieurs années.

L'examen des préparations, taillées dans un fragment recouvert de cuivre, montra une transformation en chalcocite tout le long de la zone d'apport du métal. Cette dernière fut déterminée par l'examen optique et la dispersion du pouvoir réflecteur :

$$CuS + Cu \rightarrow Cu_2S.$$

Quant à la préparation faite à partir du fragment recouvert de fer, elle montre aussi une zone transformée en chalcocite avec des ponctuations de chalcopyrite qui ont été

(1) Essais entrepris sur le conseil de M. le professeur Wyart.

déterminées seulement par l'examen optique, les faibles dimensions des plages ne permettant pas d'avoir recours à la dispersion du pouvoir réflecteur ou à l'étude roentgénographique :

$$3CuS + Fe \rightarrow CuFeS_2 + Cu_2S.$$

Pyrite.

Dans les conditions définies précédemment, quelques petits cristaux de pyrite ont été recouverts de cuivre. Les échantillons furent examinés périodiquement ; les faces recouvertes de métal ont pris soit un aspect rosâtre, soit une teinte franchement bleue qui indiquerait une transformation. Il n'a pas été possible de faire l'examen aux rayons X ou un polissage ; la surface a été examinée telle quelle. Entre nicols croisés on pouvait penser que l'on avait affaire à la covellite, mais il s'agit peut-être d'un film superficiel.

Chapitre VI

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

Nous avons souligné au cours de ce travail les réactions propres à la covellite. Ce minéral présente en effet un ensemble de caractères qui le distingue des autres sulfures étudiés. En dehors du fait que le cuivre y figure à la valence 2, il cristallise dans le système hexagonal.

Les réactions obtenues peuvent se schématiser d'une manière simple et se rattachent à la réduction du cuivre :

$$CuS + Cu \rightarrow Cu_2S \qquad (I)$$

C'est la transformation qui a été réalisée avec plein succès par les diverses méthodes décrites.

Avec l'argent, nous avons :

$$CuS + Ag \rightarrow CuAgS$$

tout à fait comparable à la précédente ; ce métal étant très voisin électroniquement du cuivre, il se substitue parfaitement à lui. Cependant, parfois l'argentite se forme et nous avons :

$$CuS + 2Ag \rightarrow Ag_2S + Cu$$

le cuivre ne reste pas inactif et donne aussitôt la réaction (1), ce qui conduit à écrire :

$$2CuS + 2\,Ag \rightarrow Ag_2S + Cu_2S.$$

Ceci explique que nous avons parfois l'argentite et la chalcocite.

Enfin, avec le fer, la réaction est plus difficile :

$$2CuS + Fe \rightarrow CuFeS_2 + Cu$$

et, pour la même raison que précédemment, le cuivre peut de nouveau participer à la réaction, en combinant avec (1) :

$$3CuS + Fe \rightarrow CuFeS_2 + Cu_2S$$

ou bien encore, par l'intermédiaire de la bornite :

$$4CuS + Fe + Cu \rightarrow Cu_5FeS_4$$

et :

$$6CuS + 2Fe \rightarrow Cu_5FeS_4 + CuFeS_2.$$

Le premier mode est illustré par les apports de métaux par évaporation sous vide, car cette technique ne permet pas de grands mouvements ioniques. Les expériences de frittage illustrent le second mode avec association bornite-chalcopyrite.

Remarquons que dans les essais électrolytiques la présence de bornite ou de chalcocite n'a pas été mentionnée ; il reste donc une certaine proportion de cuivre inemployée. Le métal retourne en solution et sa présence a été mise en évidence par l'analyse.

Cependant, si ces réactions semblent satisfaisantes stœchiométriquement, il ne faut pas oublier qu'elles restent symboliques. Dans une note importante, John Ridge (1949) attire l'attention sur des considérations volumétriques qui pourraient passer inaperçues. Si l'on considère la réaction (1), nous trouvons une augmentation de volume de 33 %. (Volume de la covellite 34,24 Å^3, alors que la chalcocite Cu_2S a pour volume 45,54 Å^3, toutes choses étant égales par ailleurs.)

Si l'on envisage une transformation en argentite dont le volume est 58,11 Å^3, la disparité volumétrique est encore plus importante. Enfin, avec la chalcopyrite (70,70 Å^3), l'augmentation atteint près de 100 %.

Ces phénomènes ne sont pas un obstacle aux métasomatoses expérimentales. Dans la voie électrolytique, les zones transformées sont libres de contrainte. C'est ce qui explique

l'aspect particulier observé lors de l'enrichissement en fer de la covellite. L'échantillon se dégrade et tombe au fond du vase en s'épanouissant au point même où la transformation a lieu.

Dans le cas du frittage, on observe le gonflement des pastilles. Mais à l'échelle des phénomènes naturels on ne peut concevoir qu'une passe d'une certaine importance, même petite, double de volume. C'est pourquoi John Ridge (*op. cit.*), imagine des réactions équilibrées volumétriquement.

Voici comment il propose d'écrire la réaction (1) :

$$21CuS + 12Cu^{++} + 12SO_4^{--} + 8Fe^{+++} + 12SO_4^{--} + 20H_2O \rightarrow 16Cu_2S + Cu^{++} + SO_4^{--} + 8Fe^{++} + 8SO_4^{--} + 40H^+ + 20SO_4^{--}.$$

La différence de volume n'est alors plus que de 1,32 %.

Un certain nombre de molécules de covellite disparaît mais la mise en mouvement ne peut se faire par dissolution puisque la solubilité est extrêmement faible. L'auteur suggère l'oxydation du soufre S^{-2} en S^{+6} et, puisqu'il est nécessaire de conserver l'équilibre électrique, on fait appel à des phénomènes d'oxydation (ions ferreux en ions ferriques par exemple).

De ce point de vue, les transformations réalisées au laboratoire peuvent être transposées dans le milieu naturel.

Étudions maintenant les réactions obtenues dans le cas général.

Avec la pyrite FeS_2 cubique, nous obtenons, par action du cuivre, comme terme final, la chalcocite. On schématisera cette réaction de la manière suivante :

$$2FeS_2 + 8Cu \rightarrow 4Cu_2S + 2Fe.$$

Mais nous pouvons passer par l'intermédiaire des sulfures mixtes. On schématisera ainsi les réactions :

$$\begin{aligned} 2FeS_2 + 2Cu &\rightarrow 2\ FeCuS_2 \\ 2FeCuS_2 + 3Cu &\rightarrow Cu_5FeS_4 + Fe \\ Cu_5FeS_4 + 3Cu &\rightarrow 4Cu_2S + Fe \end{aligned} \qquad \text{(II)}$$

On parvient évidemment au même résultat que ci-dessus.

Les transformations par voie thermique illustrent parfaitement ce mécanisme : la pyrite traitée par le cuivre a donné la chalcopyrite. Par enrichissement métallique, la chalcopyrite donne la bornite et la chalcocite et enfin la bornite passe à la chalcocite.

Par la voie électrolytique, on obtient directement la chalcocite. C'est le moyen le meilleur pour obtenir cette transformation. Nous en voyons la raison dans la facilité d'évacuation du métal déplacé qui dans le cas du frittage reste sur place inutile et gênant.

Les résultats obtenus par les autres moyens d'apport ne permettent pas de conclure.

En partant de la chalcocite Cu_2S et en enrichissant en fer, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} 4Cu_2S + Fe &\rightarrow Cu_5FeS_4 + 3Cu \\ Cu_5FeS_4 + Fe &\rightarrow 2CuFeS_2 + 3Cu \\ 2CuFeS_2 &\rightarrow 2FeS_2 + 2Cu \end{aligned} \qquad \text{(III)}.$$

Les frittages de bornite, de chalcocite et de chalcopyrite ont donné des résultats en bon accord avec ce que nous venons d'écrire. La bornite se transforme complètement en chalcopyrite. La chalcocite, quoique fort difficilement, donne de la bornite et un peu de chalcopyrite. Quant à la chalcopyrite elle-même, elle n'a rien donné. Par cette méthode, la réaction (III) n'a pas lieu.

Les transformations électrolytiques ont été plus favorables. La chalcocite donne la bornite et la chalcopyrite. La bornite se transforme en chalcopyrite ; mais on note aussi la présence de chalcocite, puisque nous sommes en présence de cuivre ; c'est la réaction (II) qui se produit [1].

Quant à la chalcopyrite, il semble bien qu'elle accepte de se scinder ; mais au prix de grandes difficultés.

Les apports d'argent furent moins intéressants ; nous ne pouvons retrouver que l'argentite et la stromeyérite.

Les réactions les plus simples seront :

$$\begin{aligned} Cu_2S + 2Ag &\rightarrow Ag_2S + Cu \\ Cu_2S + Ag &\rightarrow AgCuS + Cu \end{aligned}$$

avec la chalcopyrite, nous écrirons :

$$CuFeS_2 + 3Ag \rightarrow Ag_2S + AgCuS + Fe$$

de même avec la bornite :

$$Cu_5FeS_4 + 4Ag \rightarrow 4AgCuS + Cu + Fe.$$

Elles sont bien illustrées par les transformations réalisées soit électrolytiquement, soit par frittage. Une certaine différence apparaît

(1) Remarquons aussi que $Cu_5FeS_4 \rightarrow FeCuS_2 + 2Cu_2S$ comme on le constate à Vaulry.

cependant entre les deux voies, car, électrolytiquement, nous obtenons moins souvent la stromeyérite.

L'évacuation du métal déplacé en est encore probablement la cause.

Nous retrouvons ici les difficultés volumétriques que nous avons abordées lors de la discussion relative aux transformations de la covellite. John Ridge y répond par de nouvelles équations chimiques basées sur des considérations analogues à celles que nous avons exposées. Il résume la transformation de la pyrite en chalcocite par exemple, sous la forme suivante :

$$6FeS_2 + 42Fe^{+++} + 63SO_4^{--} + 14Cu^{++} + 14SO_4^{--} + 36H_2O \rightarrow 7Cu_2S + 50Fe^{++} + 50SO_4^{--} + 72H^+ + 36SO_4^{--}$$

avec une différence de volume inférieure à 1 %.

Toutes ces réactions étant possibles dans le milieu naturel, ces systèmes chimiques sont en évolution et il est nécessaire d'examiner comment les observations faites au cours de ces expériences sont en accord avec la cinétique.

Les phénomènes de métasomatoses se réalisent lentement vis-à-vis des réactions chimiques simples ; nous ne sommes donc pas éloignés d'un état d'équilibre qui se déplace par l'apport de cuivre ou de fer. L'évolution est lente car elle a lieu en milieu condensé, mais divers facteurs influencent celle-ci.

Le rôle de la *pression*, pour important qu'il soit, n'appelle aucune remarque.

La température choisie était aussi élevée que possible, sans atteindre un degré incompatible avec l'idée directrice de notre travail de ne pas s'écarter trop des conditions naturelles. Lors des expériences électrolytiques, nous avons effectué des essais à chaud, et les résultats furent obtenus beaucoup plus rapidement.

L'état physique n'a pas manqué de jouer un grand rôle. Nous avons souvent mentionné que les réactions semblaient s'amorcer à partir de cassures ou de zones de moindre résistance.

L'examen optique a montré, dans de nombreux cas, la présence de plusieurs minéraux de néoformation. Considérons une suite de transformations par exemple :

$$\begin{array}{ccccccc} A & \rightarrow & B & \rightarrow & C & \rightarrow & D \\ Cu_2S & & Cu_5FeS_4 & & CuFeS_2 & & FeS_2 \end{array}$$

Si A → B est moins rapide que B → C, le constituant B ne devrait pas être visible puisque, aussitôt apparu, il sera transformé en C.

C'est en effet ce que nous observons parfois. Par exemple, dans les expériences de frittage, la bornite s'est transformée entièrement en chalcopyrite ; nous pouvons donc considérer cette réaction comme rapide.

La chalcocite, par contre, évolue lentement vers la chalcopyrite, avec présence d'une faible quantité de bornite ; la réaction chalcocite-bornite est particulièrement lente.

Si nous examinons de ce point de vue l'ensemble des réactions effectuées, nous voyons que des minéraux de constitution simple :

pyrite	FeS_2
chalcocite	Cu_2S

régissent difficilement.

La chalcopyrite $CuFeS_2$ est déjà plus sensible quant à la bornite $CuFeS_4$ plus complexe, elle donne lieu à des transformations faciles.

Pour préciser ces réactions, il faudrait tenir compte des variations d'énergie libre.

John Ridge (*op. cit.*) donne des exemples d'utilisation de cette notion. Malheureusement les valeurs relatives à ces minéraux ne sont pas connues.

ÉTUDE DU MÉCANISME DE PÉNÉTRATION DU MÉTAL D'APPORT

Au temps O (fig. 21) une partie du métal d'apport est en présence du minéral à transformer. Des atomes, des ions se trouvent ensemble dans la zone que nous appellerons « zone réactionnelle ». Les potentiels chimiques étant élevés, les deux milieux chercheront à s'interpénétrer et nous aurons production du nouveau composé.

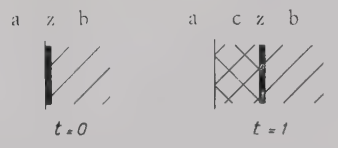

FIG. 21. — a : métal ; b : minéral formé $S_pN_qM_r$; c : minéral formé $S_pN_{q+n}M_{r+m}$; z : zone réactionnelle.

Au temps T_1 nous nous trouvons en présence d'un système plus compliqué, comportant le métal d'apport, le minéral formé et le minéral originel. Pour parvenir à la « zone réactionnelle », la quantité de métal complémentaire doit traverser le nouveau composé par diffusion : soit intergranulaire, soit au tra-

vers même du minéral de néoformation. La première alternative ramène au cas précédent, examinons la seconde. Le métal doit cheminer au travers du composé déjà formé. Ceci s'explique sans trop de difficultés par la diffusion interstitielle si la taille des rayons ioniques le permet. (Il semble que ce soit généralement le cas si l'on considère, à la suite de Hume-Rothery (1), qu'une variation de dimension allant jusqu'à 15 % est acceptable.)

Sur le tableau ci-dessous nous voyons en effet que les rayons ioniques des métaux considérés sont assez voisins. Mais ces considérations, par trop géométriques, doivent être assouplies par l'intervention d'autres facteurs tels que le potentiel d'ionisation de Arhens (1953.)

Tableau des rayons ioniques.

Cu	+	0,96	
	++	0,72	Ahrens
Fe	++	0,74	
	+++	0,64	*id.*
Ag	+	1,26	
	++	0,89	*id.*
Ge	++	0,73	
	++++	0,53	*id.*
Sn	++	0,93	
	++++	0,71	*id.*
S	——	1,74	Goldschmidt
		1,84	Pauling

On peut aussi envisager la diffusion par substitution puisqu'elle n'altère en rien l'équilibre de l'édifice formé, le nouvel élément y étant déjà présent.

Voyons maintenant de plus près ce qui se passe dans la « zone réactionnelle ». Le potentiel chimique du métal, dans le minéral de néoformation, étant encore élevé, celui-ci tend à pénétrer plus avant. Pour qu'il y ait réarrangement de la structure, il faut qu'il soit déjà assez abondant. Il ne peut l'être que sous forme de solution solide qui se forme soit par diffusion, soit par substitution, dans des positions normales, soit par l'usage de places vacantes dues aux imperfections cristallines dont Schottky (1929) a montré l'importance. Une fois ces matières premières mises en place, la réaction pourra avoir lieu accompagnée du réarrangement cristallin.

Ahrens (1953), malgré le caractère covalent très marqué des sulfures, a mis en évidence la relation entre le potentiel d'ionisation et la structure. Cependant, la plupart des sulfures minéraux sont de nature métallique ou semi-métallique et, si on a envisagé le caractère partiellement ionique de leurs liaisons, on ne s'est que peu préoccupé de leur nature métallique. Alfred J. Frueh Jr. (1954) présente à ce sujet quelques hypothèses qui expliqueraient la réorganisation des réseaux à partir d'une certaine concentration de l'élément nouveau dans la solution solide. Hume-Rothery, en effet, a observé que les composés intermétalliques correspondaient à un rapport défini d'électrons libres par atome et l'explication en accord avec la théorie électronique des métaux en a été avancée par H. Jones (1937). Mais les systèmes comportant du soufre diffèrent des systèmes entièrement métalliques (variation de la conductibilité avec la température par exemple). Frueh poursuit son raisonnement en considérant les sulfures riches en fer comme des semi-conducteurs intrinsèques et ayant une zone de Brillouin juste remplie et une bande d'énergie interdite entre la zone remplie et la zone suivante. Si on apporte de nouveaux électrons libres, ces électrons supplémentaires doivent chercher à atteindre un niveau d'énergie plus élevé. Le solide de Fermi s'élargit alors dans toutes les directions jusqu'à ce qu'il touche la zone de Brillouin. A ce moment les électrons successifs rempliront plus rapidement le volume restant de la zone plus élevée. Une autre structure pourra être avantageuse si les zones de Brillouin de cette dernière ne sont atteintes que pour un rapport électrons/atomes plus élevé. Frueh donne un tableau avec les rapports électrons/atomes de quelques minéraux. (Nous le reproduisons ci-après.)

Si on calcule, à partir des formules, ce rapport pour les corps mentionnés dans le tableau en considérant les électrons extérieurs comme participant seuls à la constitution du solide de Fermi (cuivre l'électron, fer 3 et soufre 6), on voit que pour la chalcopyrite, la bornite et la digénite les zones de Brillouin sont remplies. En ce qui concerne la chalcocite et la covellite avec les rapports 2,7 et 3,5, on s'écarte sensiblement des valeurs du tableau. Mais, pour la covellite, Bragg a fait observer qu'il y a deux sortes d'atomes de soufre et écrit la formule Cu_3SS_2; le groupe S_2 ne participerait pas au nuage électronique de Fermi. Nous avons alors le rapport 1,5; de même, si nous considérons la chalcocite comme $Cu_8S_2S_2$, nous avons le rapport 1,7. Un apport de fer à la chalcocite,

(1) Et Mabbot et Channel-Evans.

par exemple, accroît le nombre d'électrons par atome ; aussi, à partir d'un certain rapport, un changement de structure permettrait aux électrons d'occuper des niveaux énergétiques moins élevés et de correspondre, pour finir, à un remplissage exact d'une zone de Brillouin.

Tableau des rapports e/a (d'après Frueh).

Minéral	Indices déterminant les zones principales	Rapport e/a
Chalcopyrite	112, 200, 004	1
	204, 220	4
Bornite	311, 222	0,5
	400	1,6
	440	3,2
Digénite.....	200	1,4
	220	2,9
Chalcocite	102, 110	1,7
	103, 110	3,3
Covellite.....	102, 103	0,5
	110, 006	1,5

Cette hypothèse expliquerait qu'à partir d'une certaine saturation l'introduction du métal par solution solide amène un changement de structure correspondant à la transformation effective.

Nous avons remarqué au cours de cette discussion que la température jouait un rôle important et cependant les résultats obtenus par voie thermique et par voie électrolytique étaient comparables alors qu'une différence de l'ordre de 250° C existait entre ces divers essais. C'est sans aucun doute l'action du courant électrique qui comble cette différence. Si nous considérons de nouveau ces composés comme ioniques, il est normal qu'ils présentent une conductibilité électrolytique et qu'ils jouent le rôle d'électrolyte solide. Cette idée est fort ancienne, elle apparaît chez Faraday (1833), se précise avec Hittorf (1851) et est reprise par A. Audubert (1917) en ces termes :

« Leurs observations vérifiées depuis établissent que par le passage d'un courant les sulfures (de cuivre et d'argent) sont électrolysés. De tels électrolytes donneraient du soufre à l'anode et du métal à la cathode. »

et plus loin :

« ...une telle quantité de soufre électrolysé serait répartie dans toute la masse du sulfure (1). »

(1) Lors d'une conversation récente, feu M. Audubert conservait la même opinion à ce sujet.

On voit, en effet, difficilement les gros ions de soufre circuler dans un réseau. On comprend alors que de nombreuses vacances se créent précisément là où le métal nouveau se porte, tandis que le métal déplacé loin d'encombrer à la cathode est repris par la solution dénommée secondaire et se fixe finalement sur la cathode de platine.

Nous nous sommes d'ailleurs assuré que ce métal ne provenait pas d'une attaque chimique du sulfure par l'acide de la solution. S'il en avait été ainsi, des molécules entières auraient été affectées et le soufre serait apparu sous forme d'hydrogène sulfuré qu'il eut été facile de mettre en évidence.

Alors que jusqu'ici nous avons envisagé le changement de structure comme l'aboutissement d'un processus physico-chimique, examinons maintenant si inversement les conditions structurales n'auraient pas favorisé les remplacements par un phénomène qui se rapprocherait de l'épitaxie. C'est dans cet esprit que nous avons traité la chalcopyrite par l'étain et le germanium.

Chalcopyrite et stannite sont en effet très voisines ; elles cristallisent dans le système quadratique, avec les groupes de recouvrement $I\bar{4}2d$ et $I\bar{4}2m$. Les valeurs de a_0 et c_0 sont respectivement 5,24 et 10,30 Å pour la chalcopyrite et 5,46 et 10,72 pour la stannite. La structure de la reniérite était indéterminée, mais dans une publication récente (*op. cit.*) nous avions établi pour ce minéral les paramètres 5,32 et 10,46 Å ainsi qu'un schéma structural.

Nous avons depuis vérifié cette hypothèse par le calcul des facteurs de structures et nous avons comparé les valeurs obtenues avec celles observées à partir d'un cliché de poudre microphotométré.

Les rapports :

$$R' = \frac{\Sigma | F_o - F_{cal} |}{\Sigma | F_{cal} |} \qquad R'' = \frac{\Sigma | F_o - F_{cal} |}{\Sigma | F_o |}$$

ont une valeur voisine de 0,09 ; mais, par cette méthode, les raies voisines n'avaient pu être séparées et avaient été comptées globalement.

Pour les distinguer, nous avons utilisé un diffractomètre enregistreur ; les valeurs R' et R'' furent du même ordre, ce qui confirme l'exactitude du calcul précédent.

Cependant, il faut considérer (1) que ces métaux, ayant des facteurs de structures assez voisins, pourraient se remplacer sans entraîner des différences notables. En prenant la moyenne de ces facteurs, les calculs conduisent pour le minéral envisagé à des rapports R′ et R″ légèrement moins satisfaisants.

Les observations expérimentales peuvent aussi être interprétées dans ce sens. La transformation de la chalcopyrite en stannite a été laborieuse alors que, si la similitude des mailles avait eu une action prépondérante, elle aurait dû s'effectuer facilement. Il en est de même avec l'apport de germanium. Si celui-ci avait pu prendre place dans la structure en un point quelconque occupé normalement par le cuivre ou même le fer, cette substitution se serait faite et nous aurions observé optiquement un passage graduel de la chalcopyrite à la réniérite.

En résumé, toutes ces transformations, réalisant l'apport d'un métal nouveau dans le réseau cristallin, conduisent finalement à un changement de structure.

Cette discussion et les résultats qui l'illustrent permettent d'expliquer les aspects microscopiques observés sur les échantillons prélevés dans les gîtes métallifères et que nous avons rappelés dans le préambule de ce travail.

Pour conclure, nous examinerons dans quelle mesure les conditions des expériences réalisées sont comparables aux processus naturels.

En ce qui concerne les méthodes thermiques, il n'est pas impensable qu'au cours de l'histoire d'un gisement sa température ait atteint les quelques centaines de degrés nécessaires. Les notions communément admises sur les gîtes hydrothermaux et ce terme lui-même expriment bien que des variations de température ont présidé à la mise en place de ces formations ou à leur remaniement.

Voyons maintenant s'il existe, au sein de l'écorce terrestre, des différences de potentiel et quel peut être leur ordre de grandeur.

Presque toujours le sol est conducteur, car on doit considérer l'ensemble comme baignant dans un électrolyte. Dans ce milieu conducteur, des courants électriques s'établissent; ce sont d'abord les courants telluriques d'origine cosmique. Ils sont très faibles, les tensions relevées n'atteignent que rarement 20 mV. Mais d'autres phénomènes ont des effets plus considérables, citons : l'électrofiltration, l'électrocapillarité et la polarisation spontanée due aux gîtes minéraux. Cette dernière retiendra particulièrement notre attention.

Assimilons un gîte à une masse métallique plongeant dans un électrolyte dissymétrique, car l'eau d'imbibition du sol n'a pas partout la même composition. En surface, au-dessus du niveau hydrostatique, l'eau est riche en oxygène au-dessous, elle n'est pas oxygénée. Il s'agit donc d'une sorte de pile à gaz. Par suite de la tendance à l'entropie maxima, le courant circulant par électrolyse, il y a formation d'hydrogène à la cathode, c'est-à-dire en haut de l'amas alors que l'oxygène se forme en profondeur. Si le corps métallique enfoui est oxydable, le phénomène est renforcé, car à l'effet de pile s'ajoute l'énergie chimique libérée par oxydation. Le minerai oxydable joue le rôle du dépolarisant des piles ordinaires. Les courants ainsi produits circulent aux abords des gîtes; ils sont décelables en surface avec des appareils convenables. Ils permettent la prospection géophysique des gîtes métallifères par polarisation spontanée. Les anomalies ainsi enregistrées atteignent facilement 500 mV, correspondant à l'intérieur même du gisement à des différences de potentiel de l'ordre de celles que nous avons utilisées au laboratoire. Ces données numériques permettent de comprendre la faiblesse quantitative des résultats que nous avons observés; en effet, E. Poldini (1938) eut l'idée de calculer, à partir de valeurs relevées sur le terrain au cours des prospections géophysiques, la quantité de minerai nécessaire (c'est-à-dire transformé) à l'entretien d'une telle pile. Pour la pyrite, dans des conditions de fonctionnement maxima, 15 kg disparaîtraient par an (1) !

Du point de vue électrique, nous avons considéré le gisement dans son milieu puis dans son ensemble; étudions-le maintenant à une échelle plus réduite encore, celle de l'échantillon.

R. C. Wells, dans son ouvrage (1914), donne une série de valeurs d'où il ressort qu'une tension de l'ordre du volt existerait entre deux minéraux. Nous avons refait quelques mesures de potentiel d'électrode, bien que nous sachions qu'il est impossible d'atteindre des résultats rigoureux puisqu'on ne dispose pas d'électrode

(1) M. Curien, communication privée.

(1) Tension 1 V, résistance intérieure + extérieure 1 ω.

normale reproductible de sulfure ni même de soufre. Les différences de potentiel ont été mesurées avec un voltmètre électronique à courant continu. La pile est constituée par une électrode au calomel, reliée par un pont à une solution normale de chlorure de potassium ou d'acide sulfurique dans laquelle le minéral est immergé. (Il n'est pas possible évidemment de choisir, comme on le ferait pour un métal, une solution contenant l'ion du solide considéré.) Une goutte de mercure assurait le contact entre le minéral et le conducteur.

Voici, tous calculs faits, les tensions par rapport à l'hydrogène, relevées dans ces conditions :

	acide sulfurique normal	chlorure de potassium normal
Pyrite	+0,55	+0,54
Pyrrothite	0,50	0,47
Chalcocite	0,39	0,35
Covellite	0,43	0,31
Chalcopyrite	0,44	0,48
Bornite	0,22	0,21
Galène	0,36	0,41

La seule conclusion qu'il est raisonnable de tirer de ces valeurs est l'existence d'une force électromotrice en chaque point d'une minéralisation.

La nature nous offre de nombreux exemples de dépôts métallifères dont la genèse trouve une explication satisfaisante dans les phénomènes réalisés au cours de nos expériences. Parmi eux, l'un des plus importants et des mieux étudiés est le gisement de Butte-Anacunda (Montana, U. S. A.). La minéralisation se développe dans un massif granitique traversé par des dikes de rhyolite ; seul le granite est minéralisé. On distingue une zone profonde suivie d'une zone de cémentation, elle-même recouverte par une zone d'oxydation. D'après R. H. Sales et C. Meyer, dans la zone profonde la chalcocite est associée à la pyrite tandis que la zone de cémentation comporte tout un ensemble de minéraux cuivreux : chalcopyrite, bornite et chalcocite (on y trouve aussi cuivre gris et énargite). Ces auteurs relatent des observations faites au niveau 3 500 (1) à l'intersection du dike et du filon. Ils considèrent que l'apparition de la bornite et de la chalcopyrite dans ce secteur est due à l'effet thermique de la roche volcanique sur la chalcocite et la pyrite préexistantes. Ils signalent à l'appui de cette hypothèse une découverte exceptionnelle faite dans la mine Belmont où un bloc de chalcopyrite, bornite et quartz a été trouvé enveloppé dans la rhyolite. Incontestablement il s'agit d'un morceau arraché à la zone profonde et entraîné par la montée du dike. Cette interprétation des conditions géologiques rejoint les résultats de nos expériences de frittage ; rappelons qu'à 250° nous avons transformé en présence de fer la chalcocite en bornite et en chalcopyrite. Dans la réaction naturelle le fer est fourni par la dissociation de la pyrite qui entraîne en même temps un excès de soufre. D'après Sales et Meyer, cet élément se retrouve dans la zone périphérique où l'on observe la transformation de carbonate de manganèse (rhodocrocite) en sulfure de manganèse (alabandine).

Ils signalent, par ailleurs, sans en expliquer l'origine, l'existence de fils d'argent au travers de cristaux de carbonate au voisinage d'une masse de chalcocite argentifère. Nous pensons qu'ils ont pris naissance par voie électrolytique. On sait que de tels fils se produisent lorsqu'on introduit des ions métalliques, et en particulier l'argent, dans des cristaux ioniques placés dans un circuit électrique. Les solutions électrolytiques proviennent certainement du lessivage de la zone d'oxydation. Le fait que la zone de cémentation contient, d'après Delaunay, trois fois plus de cuivre que la zone profonde, montre l'ampleur que peut atteindre la migration des ions métalliques en solution.

(1) Profondeur exprimée en pieds.

BIBLIOGRAPHIE

Arhens (1953). — *Geochim. cosmochim. Acta*, *3*, 1.

Audubert (1917). — *J. Phys. Radium*, Fr., *7*, 209.

Berl (1951). — *Physical methods in chemical analysis*, Academic press, New York.

Bevillard (1950). — (Thèse) (*Bull. Soc. Chim.*, 1954).

Bolfa (1949). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, *22*, 1739.

Bugge, J. A. W. (1945). — *Norsk Vidensk.*, Oslo I Math. Nat. Klasse, n° 13.

Douglas, G. V., Goodmann et Milligan (1946). — *Econ. geol.*, U. S. A., *41*, 546.

Fox, R. W. (1830). — *Philos. Trans. r. Soc.*, G.-B., *2*, 399.

FRUEH, A. J. (1954). — *Geochim. cosmochim. Acta, 6*, 79.
GILLIS, J. et HOSTE, J. (1950). — *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, 4e rapport, Paris, p. 19.
GLAZUNOW (1929). — *Chim. Industr.*, Fr., Spéc. nº 425.
HERMANCE et WADLOW (1951). — *Physical methods in chemical analysis*, Acad. Press, New York, p. 155.
HILLER (1935). — *C. R. Soc. Phys. Hist. Nat.*, Genève, *52*, 119.
HOCART et MOLLÉ (1949). — *C. R. Acad. Sci. Paris, 229*, 424.
HOCART et MOLLÉ (1952). — *C. R. Acad. Sci. Paris, 234*. 111.
HOCART, MONIER et WEIL (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 77*, 1084.
KOLTHOFF (1950). — *Text book of qualitative inorganic analysis*, Mac Millan, Londres.
LEVY, C. et PROUVOST, J. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 80*, 59.
ORCEL, J. et RIVERA PLAZZA, G. (1928). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 51*, 213.
ORCEL, J. (1934). — *Introduction aux études minières coloniales* (Public. Bur. Études Géol. Min. Col.).
ORCEL, J. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér., 66*, 435.
PASTANT (1956). — Thèse, Nancy.
POLDINI (1938). — *Bull. lab. Géol.*, Université Lausanne, *61*.
PROUVOST, J. (1959). — *C. R. Congrès Soc. Sav.*, Dijon.
RIDGE, J. (1949). — *J. Geol.*, U. S. A., *57*, 1.
SALES et MAYER (1951). — *Econ. Geol.*, U. S. A., *46*, 813.
SCHLUMBERGER, C. et M. (1922). — *C. R. Acad. Sci. Paris, 174*, 477.
SCHOELLER et POWELL (1955). — *The analysis of Minerals and ores*, Ch. Griffin, Londres.
WEIL (1951). — *C. R. Acad. Sci. Paris, 233*, 663.
WELLS (1914). — *U. S. Geol. Surv.*, nº 548.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

CHAPITRE I. — MÉTHODES D'EXAMEN 265

Examen microscopique 265
Mesure du pouvoir réflecteur 265
Examen aux rayons X 270
Électrographie 270
Analyse chimique 272

CHAPITRE II. — TRANSFORMATIONS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE 273

Généralités 273
Expériences avec apport de cuivre 275
Expériencss avec apport de fer 277
Expériences avec apport d'argent 278

CHAPITRE III. — TRANSFORMATIONS PAR VOIE THERMIQUE 280

Généralités 280
Expériences avec apport de cuivre 280
Expériences avec apport d'argent 281
Expériences avec apport de fer 282
Expériences avec apport d'étain et de Ge 282

CHAPITRE IV. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA COVELLITE 283

Voie électrolytique 283
Voie thermique 284
Problème de la stromeyérite 283

CHAPITRE V. — APPORTS DE MÉTAUX PAR D'AUTRES PROCÉDÉS 286

CHAPITRE VI. — DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION 287

Équations stœchiométriques et considérations volumétriques 287
Mécanisme et cinétique des réactions 288
Déplacements ioniques 288
Application des théories de la liaison métallique aux sulfures, idées de Frueh 290
Rôle de la température 290
Rôle du courant électrique 291
Rôle de la structure 291
Situation de ces phénomènes dans le milieu naturel, source de chaleur et d'électricité 292
Application 292

BIBLIOGRAPHIE 293

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les problèmes cristallographiques de l'image latente en photographie.

Vu et approuvé :
Paris, le 16 mars 1960.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. SARRAILH.

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. — JANVIER 1961. — N^os D'ORDRE : IMPRIMEUR 7040, ÉDITEUR 3435.
DÉPÔT LÉGAL : 1^er TRIMESTRE 1961. — N° COMMISSION PARITAIRE : 33.333.